



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία*

**Απεικονιστική φασματοσκοπία**

**φθορισμού ακτίνων-Χ**

**Στέφανος Παπαγιάννης**

*Επιβλέπων : Αναγνωστόπουλος Δημήτριος*

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ**

Ιανουάριος 2020



## **Εσώφυλλο:**

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Οπτοηλεκτρικά και μαγνητικά υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την Παρασκευή, 24 Ιανουαρίου 2020 από την εξεταστική επιτροπή:

**Αναγνωστόπουλος Δημήτριος,**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων.

**Ζαφειρόπουλος Νικόλαος,**

Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Καράντζαλης Αλέξανδρος ,**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών,  
Πολυτεχνική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

*Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας δεν απηχεί απαραίτητα τις απόψεις του Τμήματος, του Επιβλέποντα, ή της επιτροπής που την ενέκρινε.*

## **ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

(Υπογραφή υποψηφίου)



## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΠΜΣ) "Προηγμένα Υλικά" του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το θέμα της διπλωματικής μου το ανέθεσε ο Δρ. Δημήτριος Αναγνωστόπουλος, αναπληρωτής καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ο οποίος ήταν και ο επιβλέπων καθηγητής. Θέλω να τον ευχαριστήσω θερμά, για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και γνώσεις που μου μετέδωσε, κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστώ το συνάδελφο Αναστάσιο Ασβεστά, Μηχανικό Επιστήμης Υλικών για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, τον Παναγιώτη Ι. Σεντελέ, Μηχανικό Σχεδίασης Προϊόντων και Συστημάτων, για την βοήθεια και τη καθοδήγηση με το πρόγραμμα Adobe Photoshop, τη Δρ. Αναστασία Τζίμα όσον αφορά την ανάλυση με τη χρήση του προγράμματος PyMCA. Εκφράζονται ευχαριστίες στους Δρ Ι. Μπασιάκο (INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»), Δρ Ε. Φιλιππάκη (INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»), Δρ Moritz Kiderlen (Humboldt University, Berlin) και Δρ Γ. Μαστροθεόδωρο (Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής) για την παραχώρηση στιλπνών τομών δειγμάτων από μεταλλικούς τρίποδες της γεωμετρικής περιόδου. Ευχαριστώ τον Δρ. Καραντζαλη Αλέξανδρο, Αναπληρωτή καθηγητή του ΤΜΕΥ, και την Χριστίνα Μαθιού, υποψηφία διδάκτορα του ΤΜΕΥ για την παραχώρηση μεταλλικών κραμάτων υψηλής εντροπίας, στα οποία πραγματοποιήθηκαν ποσοτικές αναλύσεις

Επίσης, ευχαριστώ πολύ το Δρ. Ζαφειρόπουλο Ε. Νικόλαο, καθηγητή του ΤΜΕΥ και το Δρ. Καραντζαλη Αλέξανδρο, αναπληρωτή καθηγητή του ΤΜΕΥ, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή Εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για τη συνεχή υποστήριξή και παρότρυνσή τους, για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Ιωάννινα, Ιανουάριος 2020

Στέφανος Παπαγιάννης



## Περιεχόμενα

Πρόλογος .....	5
Περίληψη .....	9
Abstract.....	11
1. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ.....	13
Αλληλεπίδραση ακτίνων -Χ με την ύλη .....	13
Φασματοσκοπία φθορισμού .....	15
Απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ.....	24
Ένταση χαρακτηριστικών μεταβάσεων.....	31
2. Το φασματοσκόπιο M1 MISTRAL .....	35
Η λυχνία ακτίνων-Χ .....	40
Ανιχνευτής φωτονίων .....	42
Σχισμές καθορισμού ίχνους δέσμης .....	44
3. Προσομοιώσεις Monte Carlo .....	45
Δημιουργία αρχείων εισόδου .....	46
Έναρξη της προσομοίωσης .....	58
Εξαγωγή αποτελεσμάτων .....	61
Πηγή ακτινοβολίας ακτίνων-Χ.....	65
Ομαδοποιημένες προσομοιώσεις.....	69
4. Χαρακτηρισμός φασματοσκοπίου.....	75
Απόδοση φασματοσκοπίου .....	75
Ενεργειακή διακριτική ικανότητα .....	77
Όρια Ανίχνευσης .....	81
Κορυφές διαφυγής.....	83
Χωρική διακριτική ικανότητα .....	86
5. Μετρήσεις - Ανάλυση .....	99
Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση .....	99

Ανάλυση σε πρότυπα μεταλλικά κράματα .....	99
Ανάλυση σε μεταλλικά κράματα Ti-V-Ta-Nb-Mo .....	109
Ανάλυση σε μεταλλικά κράματα Al-Cr-Mn-Fe-Ni.....	112
Απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X.....	115
Μελέτη του νομίσματος του 1 Ευρώ.....	115
Μελέτη του νομίσματος του 1 λεπτού του Ευρώ.....	125
Μελέτη στιλπνών τομών δειγμάτων από αρχαίους μεταλλικούς τρίποδες της γεωμετρικής περιόδου .....	137
Μελέτη μεταβυζαντινής φορητής εικόνας .....	143
6. Συμπεράσματα.....	149
7. Αναφορές.....	151
8. Πίνακες.....	155
Πίνακες σχημάτων.....	155
Πίνακες πινάκων.....	164



## Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ για την στοιχειακή χαρτογράφηση μεταλλικών αντικειμένων και φορητών εικόνων αγιογραφίας.

Η μελέτη πραγματοποιείται με φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-Χ, ενεργειακού διαχωρισμού, και με ίχνος ιονίζουσας δέσμης ακτίνων-Χ μικρότερης του χιλιοστού. Το προς μελέτη αντικείμενο τοποθετείται επί δειγματοφορέα, ο οποίος επιτρέπει την σχετική κίνηση του δείγματος ως προς την ιονίζουσα δέσμη ακτίνων-Χ.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας πραγματοποιείται χαρακτηρισμός της πειραματικής διάταξης ως προς την απόδοσης στον εντοπισμό στοιχείων του περιοδικού πίνακα, της ενεργειακή διακριτική ικανότητα, καθώς και τη χωρική διακριτική ικανότητα. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των φασμάτων φθορισμού ακτίνων-Χ πραγματοποιείται με τη βοήθεια του λογισμικού ελεύθερης πρόσβασης PyMCA. Προκειμένου να πιστοποιηθούν οι δυνατότητες της διάταξης αλλά και η ορθότητα της ανάλυσης πραγματοποιούνται ποσοτικές αναλύσεις σε πρότυπα μεταλλικά κράματα, και γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις αναμενόμενες τιμές.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας πραγματοποιούνται μετρήσεις απεικονιστικής φασματοσκοπίας. Ειδικότερα πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ποιοτική (και όπου αυτό ήταν δυνατό) χαρτογράφηση στα νομίσματα του 1 Ευρώ και του 1 λεπτού του Ευρώ, σε μεταλλικά δείγματα μκηναϊκής περιόδου, και σε μεταβυζαντινές φορητές αγιογραφίες. Στα νομίσματα του Ευρώ πραγματοποιήθηκε και ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση. Η ανάλυση και η κατανόηση των αποτελεσμάτων επιτυγχάνεται με τη μέθοδο των θεμελιωδών παραμέτρων και ειδικότερα με μέθοδο προσομοιώσεων Monte Carlo, με τη χρήση του λογισμικού ελεύθερης πρόσβασης XMI-MSIM.



## *Abstract*

This thesis aims to develop X-ray fluorescence imaging spectroscopy for the elemental mapping of metallic objects and portable painting images (hagiographies).

The study is carried out with an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer, with an X-ray beam spot less than one millimeter. The specimen to be studied is mounted on a sample carrier, which allows its relative movement to the ionizing X-ray beam.

In the first part of the thesis, the spectrometer is characterized in terms of its sensitivity to the identification of the periodic table elements, energy resolution, and spatial resolution. Qualitative and quantitative analysis of X-ray fluorescence spectra is performed using the free access software PyMCA. The spectrometer's capability is certified by measuring standard metallic targets. A comparison of the extracted results from the quantitative analysis, with the nominal values of the standard samples, verifies the accuracy of the applied quantitative analysis.

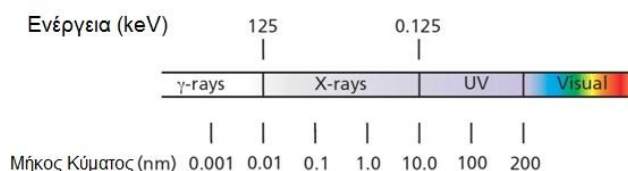
In the second part of the thesis, we perform imaging spectroscopy by X-ray fluorescence measurements. Elemental qualitative mapping was performed on the coins of 1 Euro and 1 cent of Euro, on Mycenaean metal specimens, and on post-Byzantine portable hagiographies. Quantitative elemental mapping was performed on the Euro coins. The analysis and interpretation of the results are achieved by applying fundamental parameter analysis, and by the Monte Carlo simulation method using the free XMI-MSIM software.



# 1. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-X

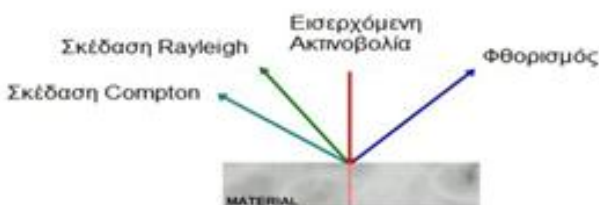
## Αλληλεπίδραση ακτινών -X με την ύλη

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αποτελούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος στην περιοχή 0.01 – 10 nm και ενέργειες από 0.125 – 125 keV. Παρόλα αυτά, δεν περιγράφονται όλοι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης των ακτίνων-X με την ύλη από την κυματική θεωρία. Υπάρχουν φυσικά φαινόμενα, όπως το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο Compton, όπου οι ακτίνες-X συμπεριφέρονται ως σωματίδια, τα φωτόνια [1,2].



**Σχήμα 1.** Οι ακτίνες-X και άλλες ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες.[3]

Υπάρχουν τρεις κύριες αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-X με τα άτομα: η φωτοηλεκτρική αλληλεπίδραση, η ανελαστική σκέδαση (Compton) και η ελαστική σκέδαση Rayleigh. Όταν δέσμη φωτονίων ακτίνων-X προσπέσει επάνω σε ένα υλικό, ένα μέρος της θα απορροφηθεί (συμβάλλοντας στη δημιουργία της ακτινοβολίας φθορισμού) και ένα μέρος της θα σκεδαστεί. Η σκέδαση μπορεί να συμβεί είτε με απώλεια ενέργειας, είτε χωρίς απώλεια ενέργειας. Όταν υπάρχει απώλεια ενέργειας της ακτινοβολίας έχουμε σκέδαση Compton, ενώ όταν συμβαίνει απώλεια ενέργειας, λαμβάνει χώρα σκέδαση Rayleigh.



**Σχήμα 2.** Αλληλεπίδραση ακτινών -X με την ύλη.

Μέρος της εισερχόμενης ακτινοβολίας των ακτινών-X σκεδάζεται από το δείγμα. Κατά τη σκέδαση ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με το άτομο και αλλάζει κατεύθυνση. Το φωτόνιο μπορεί να χάσει ένα μέρος της ενέργειας του, την οποία ενέργεια την παίρνει το ηλεκτρόνιο. Το ποσοστό της ενέργειας που χάνεται εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης. Αυτός ο μηχανισμός σκέδασης ονομάζεται σκέδαση Compton και είναι ανελαστική σκέδαση.



**Σχήμα 3.** Αριστερά) Ανελαστική σκέδαση (Compton), Δεξιά) Ελαστική σκέδαση (Rayleigh)[3].

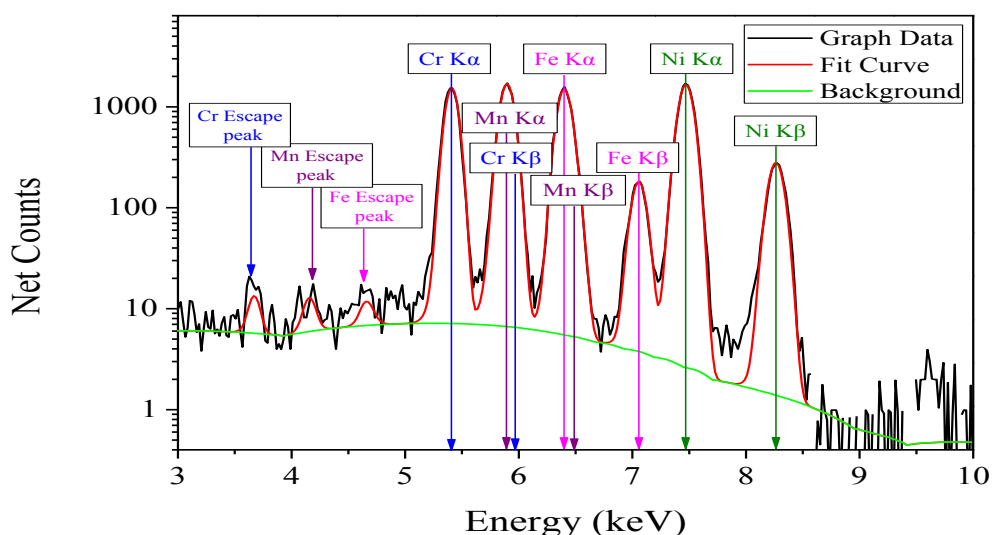
Ένα άλλο φαινόμενο που μπορεί να συμβεί είναι η σκέδαση Rayleigh. Αυτό συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο συγκρούεται με δέσμια ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια αυτά παραμένουν στη στοιβάδα, αλλά αρχίζουν να ταλαντώνονται στη συχνότητα της εισερχόμενης ακτινοβολίας. Εξαιτίας της ταλάντωσης αυτής, τα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ακτινοβολία στην ίδια συχνότητα (ενέργεια) με αυτή της εισερχόμενης ακτινοβολίας (Σχήμα 3).

Στα φάσμα ακτινών – X τα δείγματα τα οποία αποτελούνται από στοιχεία χαμηλού ατομικού αριθμού (ελαφριά στοιχεία) μας δίνουν υψηλή ένταση Compton και χαμηλή ένταση Rayleigh, διότι έχουν πολύ χαλαρά δέσμια ηλεκτρόνια. Για τα στοιχεία που έχουν μεγαλύτερο ατομικό αριθμό (βαριά στοιχεία) η σκέδαση Compton εξασθενεί, ενώ κυριαρχεί η σκέδαση Rayleigh.

## Φασματοσκοπία φθορισμού

Ο φθορισμός ακτίνων-X (X-ray Fluorescence) αποτελεί τεχνική χαρακτηρισμού για τον προσδιορισμό της σύστασης υλικών. Η μέθοδος είναι γρήγορη, ασφαλής, μη καταστροφική και έχει εφαρμογές σε μεγάλο εύρος υλικών, όπως μέταλλα, τσιμέντα, κεραμικά, πολυμερή, πλαστικά κ.τ.λ. Τα υλικά που μπορούν να εξεταστούν με φθορισμό ακτίνων-X μπορεί να βρίσκονται σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα από ένα δείγμα μεταλλικού κράματος. Οι θέσεις των κορυφών καθορίζουν τα στοιχεία που είναι παρόντα στο δείγμα.



Σχήμα 4. Τυπικό φάσμα φθορισμού από δείγμα μεταλλικού κράματος.

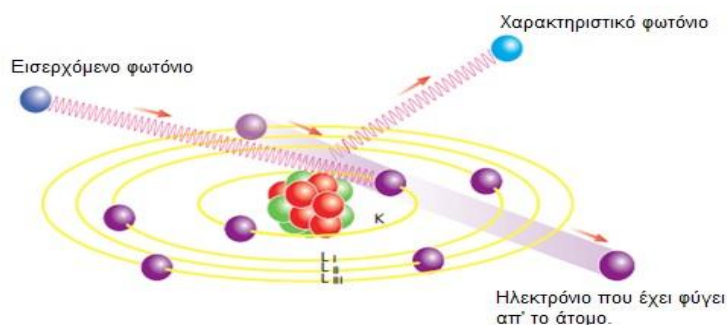
Στη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (XRF), οι ακτίνες-X παράγονται από μία πηγή ακτίνων-X, η οποία βομβαρδίζει με ακτινοβολία το δείγμα που έχουμε προς εξέταση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πηγή της ακτινοβολίας είναι λυχνία ακτίνων-X, αλλά εναλλακτικά θα μπορούσε να είναι ραδιενεργό υλικό ή εγκατάσταση συγχρότρου. Τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα εκπέμπουν φθορίζουσα ακτινοβολία ακτίνων-X με διακριτές ενέργειες, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για αυτά τα στοιχεία.

Από τις μετρούμενες ενέργειες της εκπεμπόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας μπορούμε να προσδιορίσουμε τα στοιχεία που είναι παρόντα στο δείγμα. Αυτό το είδος

ανάλυσης ονομάζεται ποιοτική ανάλυση. Από τις μετρούμενες εντάσεις των χαρακτηριστικών ενεργειών, είναι δυνατόν να προσδιορίσουμε την κατά βάρος σύσταση για τα στοιχεία που εμπεριέχονται στο δείγμα. Αυτό το είδος ανάλυσης ονομάζεται ποσοτική ανάλυση.

Το κλασικό μοντέλο του ατόμου αποτελείται από τον πυρήνα, που υπάρχουν φορτισμένα θετικά πρωτόνια και ουδέτερα νετρόνια, και από τα ηλεκτρόνια αρνητικού φορτίου, τα οποία τον περικλείουν σε τροχιές ή και αλλιώς στοιβάδες. Η πιο κοντινή στοιβάδα στον πυρήνα ονομάζεται Κ στοιβάδα, και ακολουθείται από την L και την M στοιβάδα, κ.ο.κ. Η L στοιβάδα έχει 3 υποστοιβάδες, οι οποίες ονομάζονται  $L_i$ ,  $L_{ii}$ ,  $L_{iii}$ . Η M στοιβάδα έχει 5 υποστοιβάδες,  $M_i$ ,  $M_{ii}$ ,  $M_{iii}$ ,  $M_{iv}$  και  $M_v$ . Η Κ στοιβάδα μπορεί να έχει έως 2 ηλεκτρόνια, η L έως 8, και η M έως 18.

Εάν ένα φωτόνιο, κατάλληλης ενέργειας, προσπέσει επάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μιας στοιβάδας, το ηλεκτρόνιο αυτό θα ιονισθεί και θα φύγει από το άτομο, αφήνοντας έτσι μία οπή (Σχήμα 5). Το άτομο θα επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση και αυτό επιτυγχάνεται με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από μία εξωτερική στοιβάδα, όπως της L στοιβάδας στην οπή της Κ στοιβάδας. Το ηλεκτρόνιο της L στοιβάδας βρίσκεται υψηλότερα ενεργειακά από αυτό της Κ στοιβάδας, και όταν γίνεται αυτή μεταφορά ηλεκτρονίου (από την L στην Κ), αυτό το ενεργειακό πλεόνασμα εκπέμπεται ως φωτόνιο ακτίνων-X. Σε ένα φάσμα αυτό το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί σαν μια φασματική γραμμή.



**Σχήμα 5.** Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-X. [3]

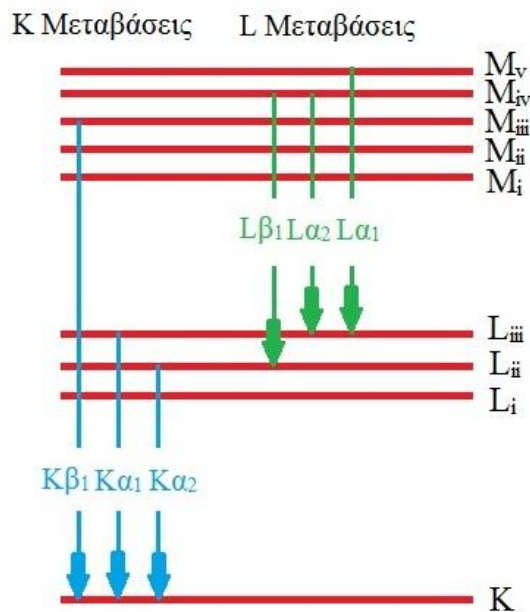
Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων-X εξαρτάται απ' την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της στοιβάδας που έχει την οπή και της ενέργειας του ηλεκτρονίου που



την καταλαμβάνει. Κάθε άτομο έχει τα δικά του χαρακτηριστικά ενεργειακά επίπεδα και έτσι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι και χαρακτηριστική αυτού του ατόμου. Κάθε άτομο εκπέμπει παραπάνω από μία ενέργεια, επειδή πολλές διαφορετικές οπές μπορούν να παραχθούν, και πολλά διαφορετικά ηλεκτρόνια από υψηλότερες στοιβάδες μπορούν να τις καταλάβουν. Η συλλογή των εκπεμπόμενων ενεργειών είναι χαρακτηριστική του κάθε στοιχείου που μελετούμε, και αποτελεί δακτυλικό αποτύπωμα του στοιχείου. Για να φύγει ένα ηλεκτρόνιο από το άτομο, η ιονίζουσα ακτινοβολία ακτίνων- $X$  πρέπει να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τη δεσμική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Όταν δημιουργείται μία οπή σε μία στοιβάδα ενός ατόμου, ηλεκτρόνια από υψηλότερες στοιβάδες θα καταλάβουν αυτή τη οπή. Αυτή η μετάβαση μπορεί να συμβεί με πολλές διαφορετικές εκδοχές, επειδή υπάρχουν πολλές δυνατότητες με τις οποίες το ηλεκτρόνιο θα έρθει για να καλύψει την οπή. Για παράδειγμα, μία οπή στην  $K$  στοιβάδα μπορεί να καταληφθεί φωτονικά από ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται αρχικά είτε στην  $L_{ii}$ , είτε στην  $L_{iii}$  υποστοιβάδα. Επίσης η οπή στην  $K$  στοιβάδα μπορεί να καταληφθεί από ηλεκτρόνιο της  $M, N, \dots$  στοιβάδας.

Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις καθώς και η αντίστοιχη ονοματολογία τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.



**Σχήμα 6.** Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων  $-X$  και η ονοματολογία τους. [3]

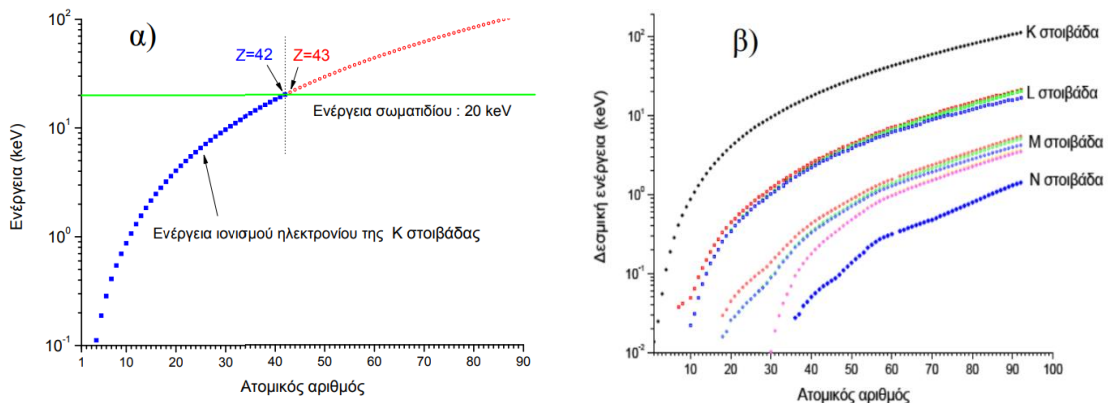
## Πιθανότητα Ιονισμού

Για τον ιονισμό εσωτερικής στοιβάδας απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος σωματιδίου να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ατομικού ηλεκτρονίου. Φωτόνιο ενέργειας 20 keV έχει επαρκή ενέργεια ώστε να μπορεί να ιονίσει ηλεκτρόνιο:

α) της K στοιβάδας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα από το υδρογόνο ( $Z=1$ ) μέχρι το μολυβδένιο ( $Z=42$ ) (Σχήμα 7.α), και

β) της L, M, ... στοιβάδας οποιοδήποτε στοιχείου του περιοδικού πίνακα.

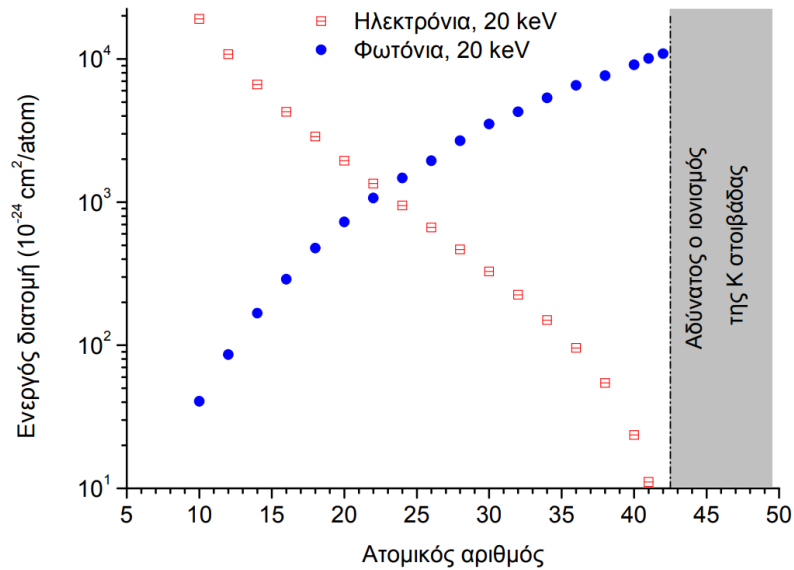
Η ενέργεια ιονισμού ηλεκτρονίου από τις (υπο) στοιβάδες των K, L και M τροχιακών απεικονίζονται στο Σχήμα 7.β.



**Σχήμα 7.** α) Σωματίδιο ενέργειας 20 keV έχει ενέργεια ικανή να ιονίσει ηλεκτρόνιο της K στοιβάδας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα από το υδρογόνο ( $Z=1$ ) μέχρι το μολυβδένιο ( $Z=42$ ). Η ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου είναι 0.0136 keV, ενώ η ενέργεια ιονισμού της K στοιβάδας του μολυβδενίου είναι 19.99 keV. Για το τεχνίτιο ( $Z=43$ ) η απαραίτητη ενέργεια ιονισμού της K στοιβάδας είναι 21.04 keV, οπότε το προσπίπτον σωματίδιο δεν έχει την απαραίτητη ενέργεια για τον ιονισμό της K στοιβάδας. β) Ενέργεια ιονισμού ατομικού ηλεκτρονίου από τα K, L, M ατομικά τροχιακά, σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Η ενέργεια ιονισμού αυξάνει μονότονα με τον ατομικό αριθμό[1,2].

Η πιθανότητα ιονισμού του ατόμου περιγράφεται από την ενεργό διατομή της αλληλεπίδρασης (cross section). Η πιθανότητα ιονισμού της K ατομικής στοιβάδας, κατά την πρόσπτωση σωματιδίου ενέργειας 20 keV, σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού του ατόμου-στόχου, δίνεται στο Σχήμα 8. Παρατηρούμε ότι η πιθανότητα ιονισμού εξαρτάται τόσο από το σωματίδιο όσο και από τον ατομικό αριθμό του ατόμου-στόχου. Για προσπίπτον φωτόνιο η πιθανότητα ιονισμού (φωτοϊονισμός) είναι αύξουσα συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Η μέγιστη πιθανότητα αντιστοιχεί στον

ιονισμό του K τροχιακού του Mo ( $Z=42$ ), ενώ για άτομα μεγαλύτερου  $Z$  είναι μηδενική (Σχήμα 8). Για προσπίπτον ηλεκτρόνιο η πιθανότητα ιονισμού είναι φθίνουσα συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Η ελάχιστη πιθανότητα αντιστοιχεί στον ιονισμό του K τροχιακού του Mo ( $Z=42$ ), ενώ για άτομα μεγαλύτερου  $Z$  είναι μηδενική (Σχήμα 8). Οι πιθανότητες ιονισμού για φωτόνιο και ηλεκτρόνιο ενέργειας 20 keV είναι περίπου ίσες για το Co ( $Z=27$ ).



**Σχήμα 8.** Πιθανότητα ιονισμού (ενεργός διατομή) ηλεκτρονίου της K στοιβάδας σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού  $Z$ , κατά τον βομβαρδισμό του ατόμου με φωτόνιο ή ηλεκτρόνιο, ενέργειας 20 keV. Το σωματίο έχει επαρκή ενέργεια ώστε να ιονίζει ηλεκτρόνια της K στοιβάδας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα μέχρι το μολυβδένιο ( $Z=42$ ). Η πιθανότητα αυξάνει μονότονα με τον ατομικό αριθμό στην περίπτωση των φωτονίων, ενώ ελαττώνεται στην περίπτωση των ηλεκτρονίων[1,2].

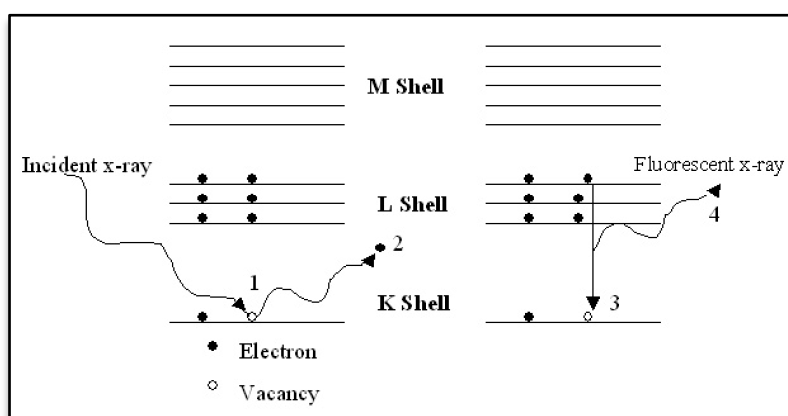
## Μηχανισμοί αποδιέγερσης εσωτερικά ιονισμένων ατόμων

Η ατομική κατάσταση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας έχει απομακρυνθεί από το άτομο και έχει δημιουργηθεί οπή ηλεκτρονίου, αποτελεί έντονα ασταθή ενεργειακή κατάσταση (Σχήμα 9, αριστερά).

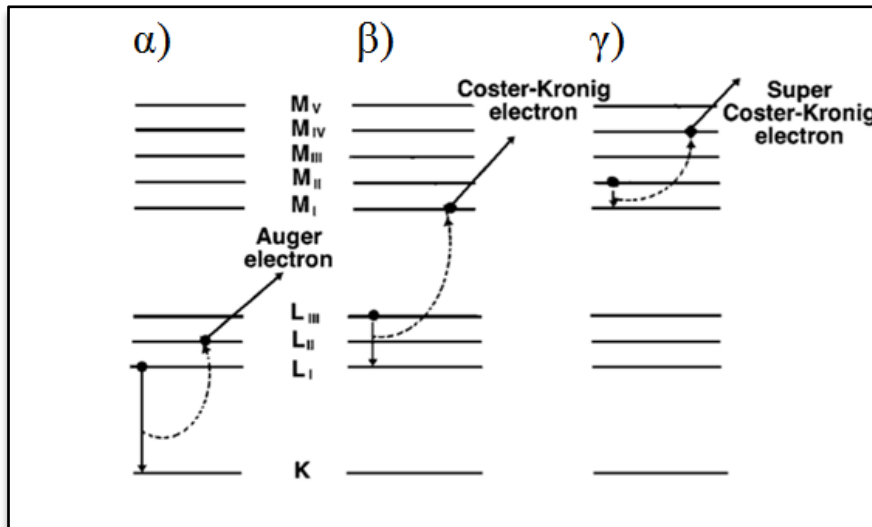
Η αποδιέγερση συντελείται με την κατάληψη της οπής από μετάπτωση ατομικού ηλεκτρονίου υψηλότερης ενέργειας. Οι μηχανισμοί αποδιέγερσης είναι δύο:

α) Φωτονική αποδιέγερση (*Radiative transition*). Η ενέργεια που παράγεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου εκπέμπεται υπό μορφή φωτονίου (Σχήμα 9, δεξιά),

β) Μη φωτονική αποδιέγερση (*Auger transition* ή *Coster-Kronig transition*). Η ενέργεια που παράγεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου προσφέρεται για την απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου από το άτομο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger (Σχήμα 9, Σχήμα 10). Το άτομο στην τελική του κατάσταση είναι διπλά ιονισμένο. Η μετάβαση του Coster-Kronig είναι μια ειδική περίπτωση της αποδιέγερσης Auger στην οποία η οπή καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο, μίας υψηλότερης υποστοιβάδας της ίδιας στοιβάδας (Σχήμα 10β). Αν, επιπλέον, το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ανήκει επίσης στην ίδια στοιβάδα, η μετάβαση αυτή καλείται Super Coster-Kronig transition (Σχήμα 10γ).



**Σχήμα 9.** Αριστερά) Ένα ηλεκτρόνιο από την K στοιβάδα του ατόμου διεγείρεται και απομακρύνεται, και στη συνέχεια, μία οπή δημιουργείται (ιονισμός του ατόμου), Δεξιά) Η K οπή καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο της L<sub>III</sub> υποστοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου (Φωτονική αποδιέγερση - Radiative transition)[4].

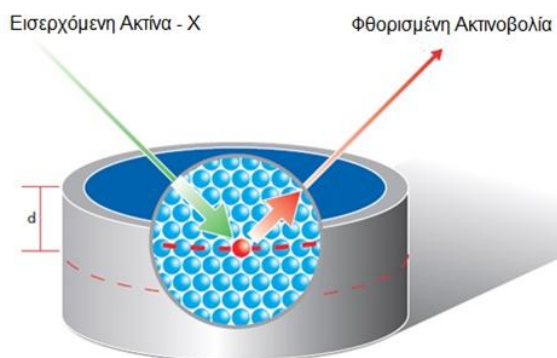


**Σχήμα 10.** α) Αποδιέγερση μέσω μη φωτονικής μετάβασης (ηλεκτρόνιο Auger). Ηλεκτρόνιο της L<sub>i</sub> υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της L<sub>ii</sub> υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο. β) Αποδιέγερση μέσω μη φωτονικής μετάβασης Coster-Kronig, όπου η οπή στην υποστοιβάδα L<sub>i</sub> καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο μιας υψηλότερης υποστοιβάδας, της ίδιας στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την M στοιβάδα. γ) Η μη φωτονική μετάβαση super Coster-Cronig στην οποία το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ανήκει στην ίδια στοιβάδα με το ηλεκτρόνιο που έχει καταλάβει την οπή.[ 5]

Μία οπή σε ένα εσωτερικό τροχιακό είναι βέβαιο ότι θα καλυφθεί είτε φωτονικά, είτε μη-φωτονικά. Ποιά από τις δύο διαδικασίες θα λάβει χώρα δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα, αλλά μόνο με πιθανότητες. Η πιθανότητα μία οπή να καταληφθεί φωτονικά προσδιορίζεται από το συντελεστή φθορισμού  $\omega$  (*fluorescence yield*), ενώ η πιθανότητα να καταληφθεί μη-φωτονικά προσδιορίζεται από τους συντελεστές Auger  $\alpha$  (*Auger yield*) και Coster-Kronig  $f$  (*Coster-Kronig yield*). Το άθροισμα των τριών συντελεστών ισούται με την μονάδα ( $\omega + \alpha + f = 1$ ), και εκφράζει τη βεβαιότητα κατάληψης της εσωτερικής οπής από εξώτερο ηλεκτρόνιο.

## Φαινόμενα μήτρας

Οι προσπίπτουσες ακτίνες- $X$  όταν εισέρχονται στο στόχο αλληλεπιδρούν (σκεδάζονται ή απορροφούνται) από τα άτομα διαφορετικού ατομικού που συνθέτουν το υλικό. Όμοια, η χαρακτηριστική ακτινοβολία που παράγεται αλληλεπιδρά από τα άτομα διαφορετικού ατομικού που συνθέτουν το υλικό, και εξασθενεί εξαρχόμενη του υλικού.



*Σχήμα 11. Απορρόφηση εισερχόμενης ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων  $-X$  [3].*

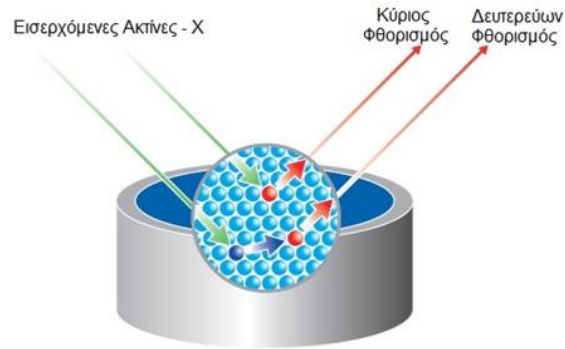
Η πιθανότητα απορρόφησης εξαρτάται από:

- i. την ενέργεια της ακτινοβολίας,
- ii. το πάχος του υλικού,
- iii. την πυκνότητα του υλικού.

Η απορρόφηση αυξάνει όσο αυξάνει η πυκνότητα ( $\rho$ ) και ατομικός αριθμούς ( $Z$ ) των στοιχείων που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Η απορρόφηση της εισερχόμενης ακτινοβολία οδηγεί σε πεπερασμένο βάθος διείσδυσης, ενώ η απορρόφηση της εκπεμπόμενης χαρακτηριστικής ακτινοβολίας οδηγεί σε πεπερασμένο βάθος εξερχόμενης ακτινοβολίας. Αυτό σημαίνει ότι μόνο τα στοιχεία βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος μπορούν να μετρηθούν. Όσον αφορά τη χαρακτηριστική ακτινοβολία που παράγεται από το δείγμα, υπάρχει πιθανότητα για αυτές τις φθορισμένες ακτίνες- $X$ , να διώξουν ηλεκτρόνια από άλλα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτό το φαινόμενο που παρατηρείται είναι και αυτός ένας φθορισμός ακτινοβολίας.

Η χαρακτηριστική ακτινοβολία που παράγεται κατευθείαν από προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων- $X$  λέγεται κύριος φθορισμός, ενώ η χαρακτηριστική ακτινοβολία που

παράγεται μέσα στο δείγμα κατά την αλληλεπίδραση φωτονίων που παράγονται κατά τον κύριο φθορισμό λέγεται δευτερεύων φθορισμός. Το φασματοσκόπιο θα μετρήσει το άθροισμα του κύριου και του δευτερεύοντος φθορισμού, και είναι αδύνατο να ξεχωρίσουμε αυτές τις δύο χαρακτηριστικές ακτινοβολίες.



**Σχήμα 12.** Κύριος και δευτερεύων φθορισμός ακτίνων  $-X$  [3].

## Απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ

Η μέθοδος της απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (Scanning XRF) εφαρμόζεται με επιτυχία στη μελέτη αντικειμένων τέχνης, αρχαιολογικών ευρημάτων, στην εγκληματολογία, στην ιατρική και στην ανάλυση τροφίμων και φαρμάκων [6-9].

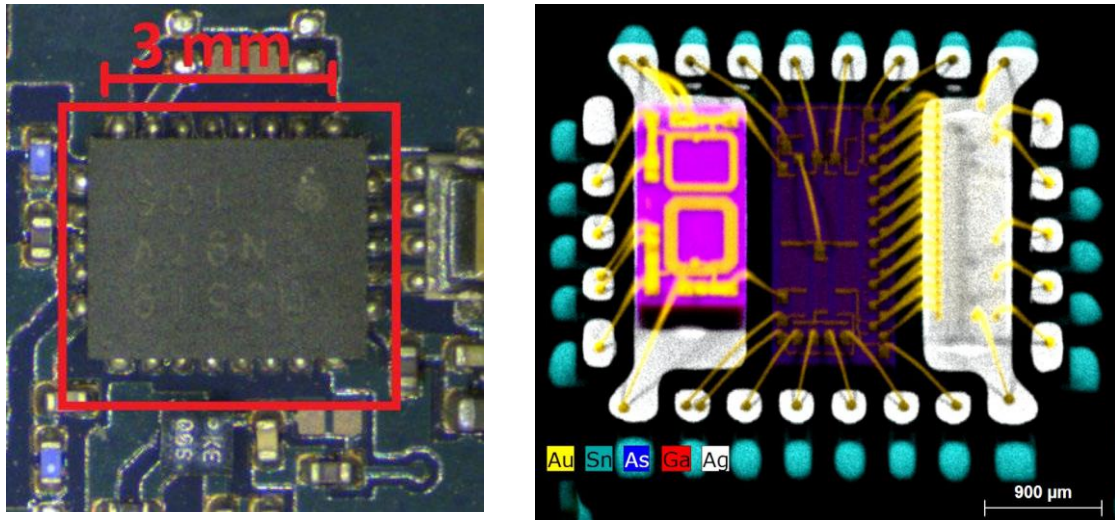
Οι πρόσφατες εξελίξεις στην οργανολογία των φασματοσκοπίων επιτρέπουν επιπλέον την ανάλυση με απεικονιστική φασματοσκοπία απευθείας στο πεδίο, εκτός εργαστηρίου, όπως π.χ. μουσεία, ναοί, αρχαιολογικοί χώροι κ.λ.π, χρησιμοποιώντας κινητούς σαρωτές XRF που επιτρέπουν τη στοιχειώδη χαρτογράφηση μεγάλων ή και μικρότερων επιφανειών [10]. Επειδή οι ακτίνες Χ διεισδύουν σε επιφάνεια τάξης μερικών μικρομέτρων επιτρέπουν σε ιστορικούς, συντηρητές και επιστήμονες να οπτικοποιήσουν και να μελετήσουν κρυμμένα στρώματα κάτω από την επιφάνεια γνωστών έργων ζωγραφικής και άλλων αντικειμένων τέχνης. Αυτή η ανεκτίμητη πηγή κρυμμένων πληροφοριών, σε συνάρτηση με τις μεθόδους εργασίας του καλλιτέχνη, την πιστοποίηση της αυθεντικότητας και τη συντήρηση του έργου τέχνης, ανακτάται με έναν πλήρως μη επεμβατικό τρόπο.

Νέα φασματοσκόπια, όπως το M4 Tornado της εταιρίας Bruker, επιτρέπουν την ανίχνευση ελαφριών στοιχείων και επεκτείνουν τη δυνατότητα εφαρμογής σε έρευνα ημιαγωγών.



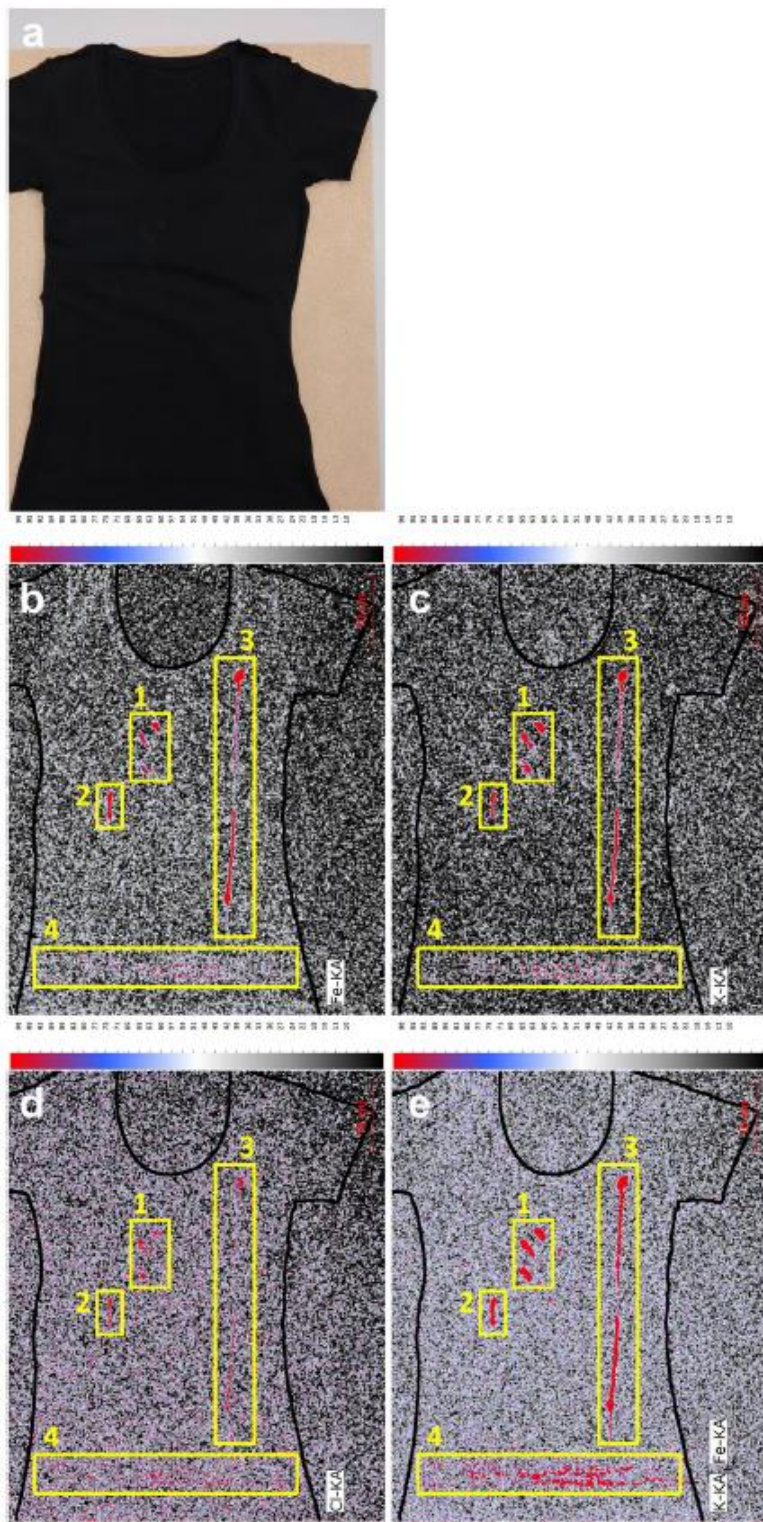
**Σχήμα 13.** Το φασματοσκόπιο M4 Tornado. Διαθέτει κινητή τράπεζα με μετρήσιμη επιφάνεια 200 mm x 160 mm, μέγιστο ύψος δείγματος 120 mm, μέγιστο βάρος δείγματος 7 kg και ταχύτητα σάρωσης έως 100 mm / s και με ελάχιστο μέγεθος βήματος 4 μm.[11]



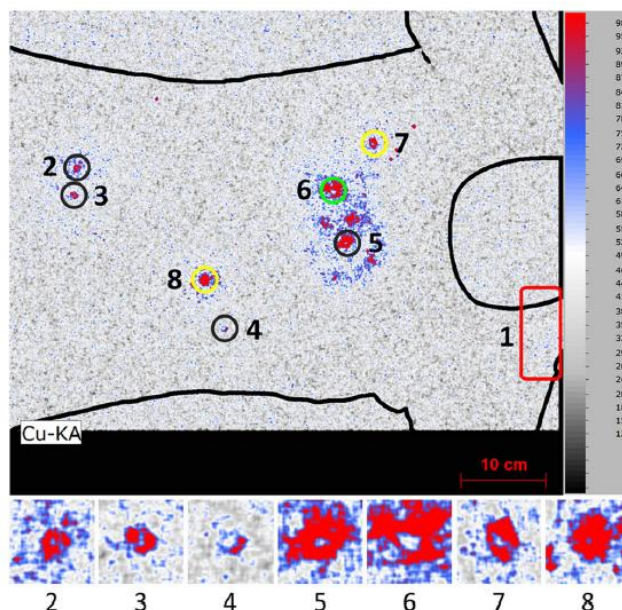


*Σχήμα 14. Αριστερά) Μικροσίπ και μικροηλεκτρονική διάταξη. Δεξιά) Η οπτικοποίηση του μικροσίπ μετά την εφαρμογή της απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X [11]*

Η απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση, την ταξινόμηση και την απεικόνιση εγκληματολογικών ιχνών σε περιοχές μεγάλων αντικειμένων, όπως ολόκληρα κομμάτια ρούχων. Φασματοσκόπια μακροσκοπικού φθορισμού ακτίνων-X (MA-XRF), είναι ικανά για να ανιχνεύσουν ανθρώπινα βιολογικά ίχνη όπως το αίμα, το σπέρμα, το σάλιο, τον ιδρώτα και τα ούρα σε υφάσματα με βάση τις στοιχειώδεις υπογραφές των στοιχείων Fe, Zn, K, Cl και Ca [8]. Η τεχνική MA-XRF χρησιμοποιείται επίσης με επιτυχία για τη χημική απεικόνιση και ταξινόμηση υπολειμμάτων από πυροβολισμούς. Η μη επεμβατική στοιχειακή αντιστοίχιση (Pb, Ba, Sr, K και Cl) σε είδη ένδυσης επιτρέπει την κατανόηση κατά το περιστατικό του πυροβολισμού που συνδέει τα πυροβόλα όπλα και τα πυρομαχικά με τα σημεία πρόσκρουσης και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη γωνία με την οποία πραγματοποιήθηκε ο πυροβολισμός του όπλου [8].

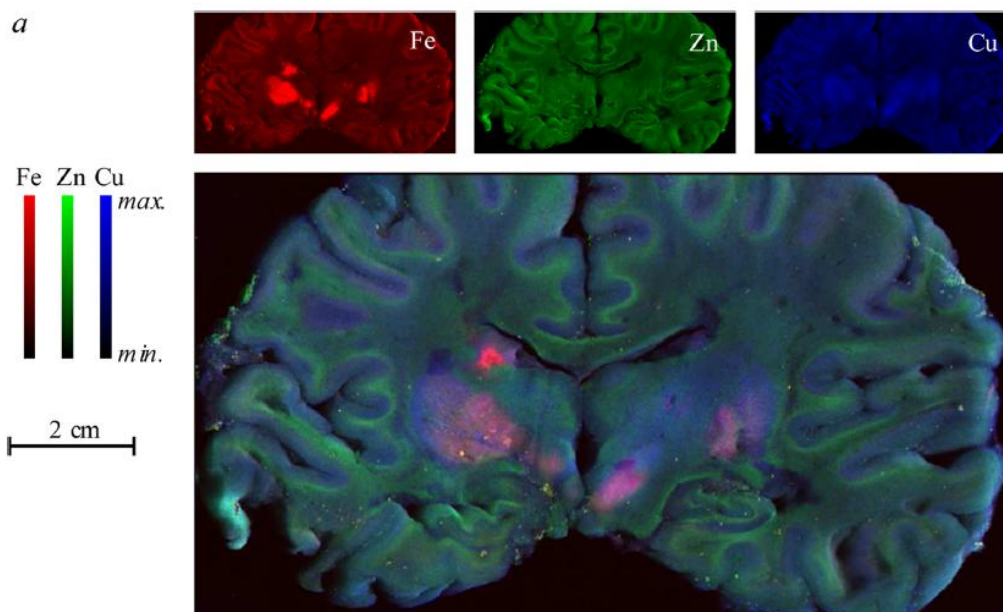


**Σχήμα 15.** Οι στοιχειακές ανιχνεύσεις  $Fe$  (b),  $K$  (c) και  $Cl$  (d) και ενός συνδυασμένου στοιχειακού χάρτη (e) από ένα μαύρο μπλουζάκι (a), που περιέχει πολλά μοτίβα αιμορραγίας. [8]



**Σχήμα 16.** Στοιχειακή χαρτογράφηση μπλούζας όπου παρουσιάζεται ο χαλκός που δείχνει την παρουσία οπών σφαίρας. Οι διάφοροι χρωματισμοί στους κύκλους αντιστοιχούν στους διάφορους τύπους πυρομαχικών, δηλαδή *CBC Magtech* (μαύρο), *Speer Lawman* (πράσινο) και *Makarov* (κίτρινο).[8]

Επίσης η απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X εφαρμόζεται σε βιολογικά συστήματα [9]. Τα μέταλλα παίζουν βασικούς και κεντρικούς ρόλους στις πιο σημαντικές και χημικά απαιτητικές διαδικασίες που απαιτούνται για τη ζωή, με ενεργές δομές και μηχανισμούς που, κατά την στιγμή της ανακάλυψής τους, δεν μπορούν ακόμη να προσομοιωθούν με μεγάλη ακρίβεια στο εργαστήριο. Επιπλέον, οι ασθένειες που οφείλονται σε δυσλειτουργίες αυτών μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές σε ολόκληρο τον οργανισμό. Μια ευρεία ποικιλία βαρέων στοιχείων μπορούν να ανιχνευθούν με μεθόδους απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X, μια ισχυρή τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό κατανομών στοιχείων εντός δειγμάτων βιολογικών ιστών.



**Σχήμα 17.** Παράδειγμα βιολογικής απεικόνισης με φθορισμού ακτίνων X. Το πλαίσιο a δείχνει ένα στεφανιαίο τμήμα του ανθρώπινου εγκεφάλου που λήφθηκε μετά το θάνατο από ένα άτομο που πάσχει από σκλήρυνση κατά πλάκας, με κανονικοποιημένα επίπεδα σιδήρου, ψευδαργύρου και χαλκού που υποδεικνύονται ως αποχρώσεις του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε.[9]

Η απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X σε πίνακες ζωγραφικής : η επιστημονική έρευνα των έργων ζωγραφικής παρέχει νέες γνώσεις σχετικά με τις τεχνικές ζωγραφικής, τις χρωστικές που έχουν χρησιμοποιηθεί, την εικονογραφική διαδικασία, την κατάσταση διατήρησης καθώς και την προσέγγιση ζητημάτων αυθεντικότητας [12-16].

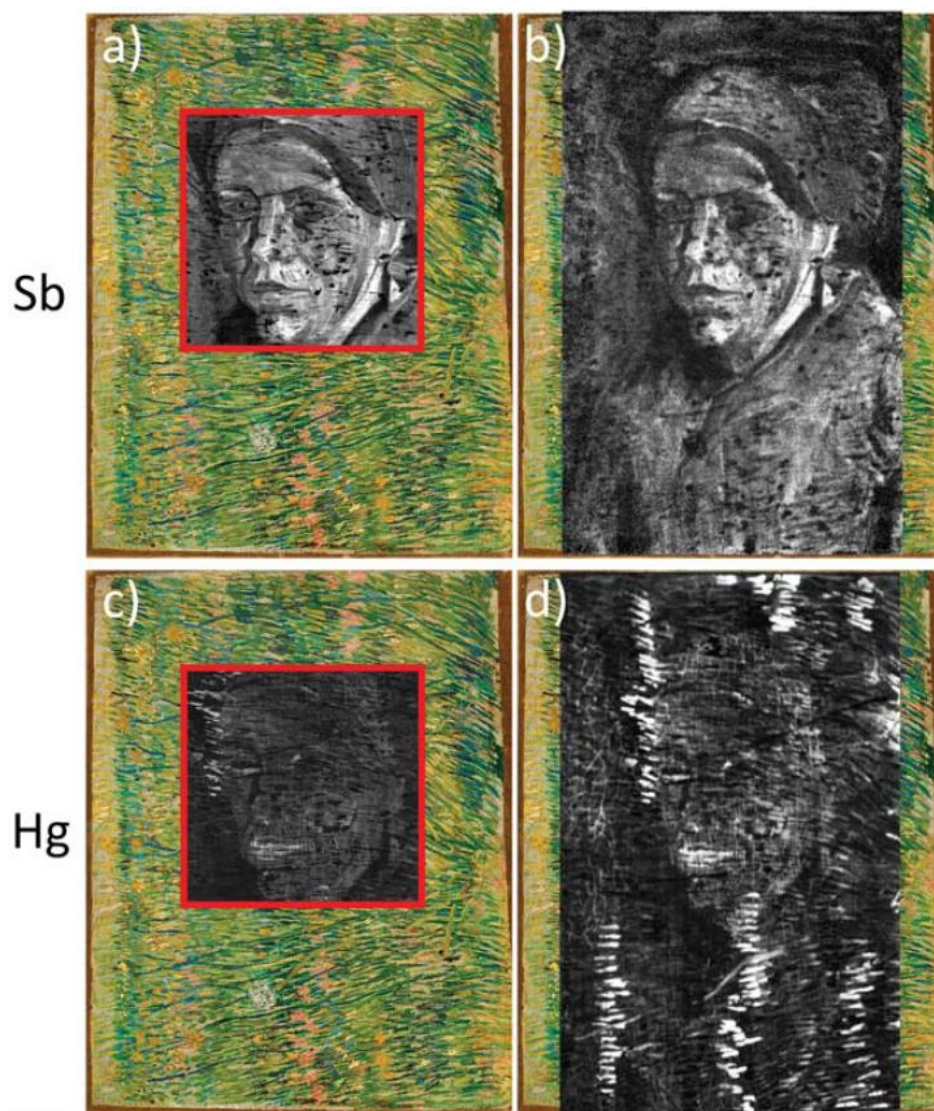
Η μέθοδος της απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X εφαρμόζεται σαρώνοντας την επιφάνεια του πίνακα ζωγραφικής με δέσμη ακτίνων X διαστάσεων μερικών εκατοντάδων μικρομέτρων. Η πρωτεύουσα ακτινοβολία διεισδύει στον πίνακα ζωγραφικής και ένας ανιχνευτής παίρνει πληροφορία σχετικά με τα στοιχεία που υπάρχουν στην περιοχή σάρωσης. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία που ανιχνεύεται χρησιμοποιείται για να χτίσει σημείο-προς-σημείο τις εικόνες της στοιχειακής κατανομής με χωρική διακριτική ικανότητα που καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος της δέσμης και το μέγεθος του βήματος σάρωσης.



**Σχήμα 18.** Φασματοσκόπιο Macro-XRF (M6-Jetstream) της εταιρίας Bruker. Το συγκεκριμένο φασματοσκόπιο έχει σχεδιαστεί για τη μη καταστρεπτική στοιχειακή ανάλυση μεγάλων δειγμάτων. Η κινητικότητα του οργάνου επιτρέπει την τοποθέτησή του στο χώρο του αντικειμένου ενδιαφέροντος, είτε σε γκαλερί, μουσείο κτλπ. Οι μέγιστες διαστάσεις σάρωσης έχουν είναι 800 mm x 600 mm με ελάχιστο βήμα σάρωσης 100 μm και ταχύτητες μέχρι 100 mm / s.[12,13]



**Σχήμα 19.** Επάνω αριστερά) Σλαβική αγιογραφία. Επάνω δεξιά) Στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το M6 Jetstream, και αποκαλύπτοντας τα στοιχεία Cu, Zn, Ti, Fe, Sr, K, Ba, Se, Cd, Cr και Mn..[13]

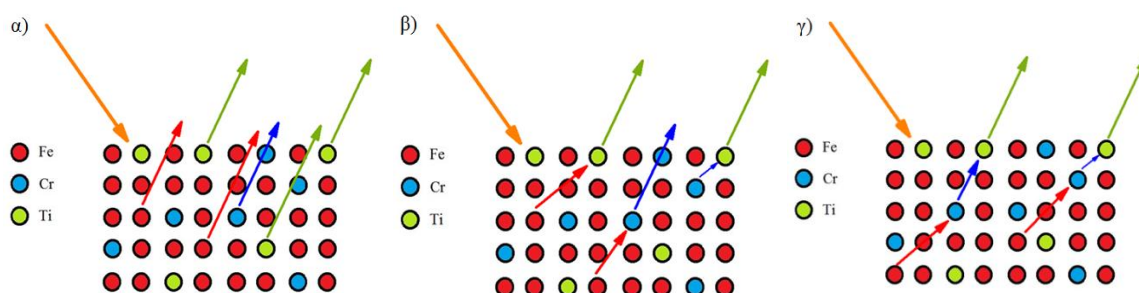


**Σχήμα 20.** Στοιχειακοί χάρτες, που αποκτήθηκαν από το " Patch of Grass " του Vincent van Gogh, που δείχνει το κρυμμένο πορτρέτο μιας γυναίκας. (α) και (β) δείχνουν την κατανομή Sb, ενώ (c) και (d) δείχνουν την κατανομή Hg.[ 13]

## Ένταση χαρακτηριστικών μεταβάσεων

Η προσέγγιση των «θεμελιωδών παραμέτρων» (fundamental parameters) στη βαθμονόμηση του φθορισμού ακτίνων X βασίζεται στη θεωρητική σχέση μεταξύ των μετρούμενων εντάσεων ακτίνων-X και των συγκεντρώσεων των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα. Αυτή η θεωρητική σχέση βασίζεται στη φυσική των ακτίνων-X και στις τιμές βασικών ατομικών παραμέτρων.

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X μετράται η χαρακτηριστική ακτινοβολία φασματικής γραμμής που εκπέμπεται από το δείγμα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του. Η θεωρητική σχέση μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων αναπτύχθηκε για πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του 1950 και αποτελεί τη βάση της προσέγγισης των βασικών παραμέτρων (Fundamental Parameters, FP) για τη βαθμονόμηση στη μέθοδο XRF, με βάση τις ιδιότητες των ακτίνων X των στοιχείων. Κύριος ή πρωτογενής φθορισμός (primary fluorescence), ονομάζεται η χαρακτηριστική ακτινοβολία που πηγάζει κατευθείαν από τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα όπως ακριβώς παρουσιάζεται στο παράδειγμα του σχήματος 21α. Ο δευτερογενής και τριτογενής φθορισμός (secondary and tertiary fluorescence) παράγεται μέσα στο δείγμα από τις συγκρούσεις χαρακτηριστικών φωτονίων πρωτογενής φθορισμού, με άτομα άλλων στοιχείων τα οποία είναι ικανά να ιονιστούν από τη πρωτογενή ή δευτερογενή χαρακτηριστική ακτινοβολία (Σχήμα 21β, 21γ).



**Σχήμα 21.** α) Πρωτογενής φθορισμός, β) Δευτερογενής φθορισμός, γ) Τριτογενής φθορισμός

Η ένταση φθορίζουσας ακτινοβολίας  $I_{Z,j}^E(x, x+dx)$  από λεπτό υμένιο πάχους  $dx$  σε βάθος  $x$  δίνεται από την εξίσωση [1] :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(x, x+dx) = \underbrace{I_{Z,j}^{\#,E_i}(x, x+dx)}_{\text{Measured fluorescence intensity}} = \underbrace{I^{E_i}}_{\text{Ένταση προσπίπτουσας δέσμης}} \cdot \underbrace{\left( e^{-\mu^{\#}(E_i) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \varphi}} \right)}_{\text{πιθανότητα εισόδου φωτονίου σε βάθος } x \text{ και υπό γωνία } \varphi} \cdot \underbrace{\left( C_Z^{\#} \cdot \rho \cdot \frac{dx}{\sin \varphi} \right)}_{\text{mass surface density of } Z \text{ in beam direction}} \cdot \underbrace{\left( \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \right)}_{\text{πιθανότητα εκπομπής φωτονίου της } j \text{ μετάβασης}} \cdot \underbrace{\left( e^{-\mu^{\#}(E_j^Z) \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \psi}} \right)}_{\text{πιθανότητα εξόδου φωτονίου από βάθος } x \text{ και υπό γωνία } \psi} \cdot \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi}}_{\text{στερεά γωνία}} \cdot \underbrace{\varepsilon_{E_Z^j}}_{\text{απόδοση συστήματος ανίχνευσης}} \quad (1)$$

όπου η φυσική σημασία των παραμέτρων στην εξίσωση (1) δίνονται στον Πίνακα 1. Ανακατανέμοντας τους όρους στην εξίσωση (1) προκύπτει ότι :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(x, x+dx) = I^{E_i} \cdot \underbrace{\left( C_Z \cdot \rho \cdot dx \right)}_{\text{mass surface density}} \cdot \left( \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \right) \cdot e^{-M^{\#} \cdot \rho \cdot x} \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (2)$$

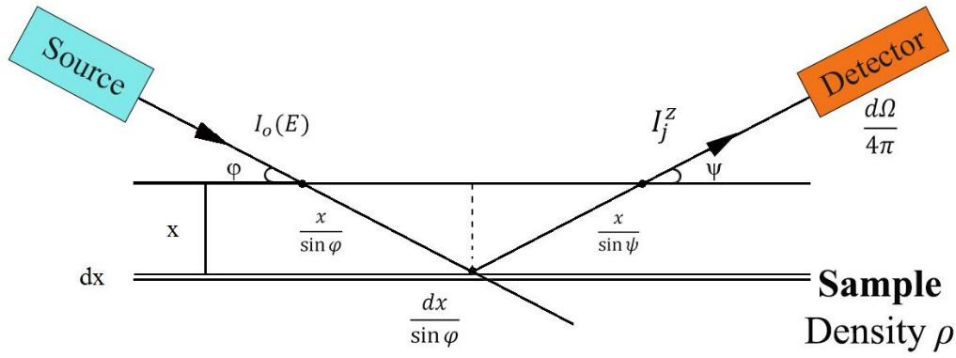
όπου

$$M^{\#}(E_i, \varphi, E_o, \psi) \equiv \frac{\mu^{\#}(E_i)}{\sin \varphi} + \frac{\mu^{\#}(E_o)}{\sin \psi} \quad (3)$$

**Πίνακας 1.** Οι παράμετροι της εξίσωσης (1).

1.  $\varphi$  είναι η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης φωτονίων και της επιφάνειας στόχου,
2.  $\psi$  είναι η γωνία μεταξύ των φωτονίων που κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή και την επιφάνεια στόχου
3.  $d\Omega$  είναι η στερεά γωνία του ανιχνευτή ,
4.  $\varepsilon(E)$  είναι η πιθανότητα ανίχνευσης ενός εξερχόμενου φωτονίου από το δείγμα στον ανιχνευτή ενέργειας  $E$ .
5.  $E_k^Z$  είναι η δεσμική ενέργεια της  $K$  στοιβάδας για το στοιχείο  $Z$ ,
6.  $E_j^Z$  είναι η ενέργεια φωτονίου της  $j$  χαρακτηριστικής μετάβασης από το στοιχείο  $Z$ ,
7.  $E_{\max}$  είναι η μέγιστη ενέργεια φωτονίων που παράγεται από τη λυχνία των ακτίνων  $X$ ,
8.  $\omega_k^Z$  είναι ο συντελεστής φθορισμού  $K$  στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό  $Z$ ,
9.  $\omega_j^Z$  είναι ο μερικός συντελεστής φθορισμού για την  $j$  φωτονική μετάβαση ,
10.  $\mu_m(E)$  είναι ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης ως συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων  $E$ ,
11.  $\sigma_k^Z(E)$  είναι ο φωτοηλεκτρικός μαζικός συντελεστής απορρόφησης για τον φωτοιονισμό της  $K$  στοιβάδας του στοιχείου με ατομικό αριθμό  $Z$  για ενέργεια φωτονίων  $E$ ,
12.  $P_k^Z(E)$  είναι η ενεργός διατομή ( $cm^2 / g$ ) για τη δημιουργία οπών στη  $K$  στοιβάδα του στοιχείου  $Z$  για την ενέργεια εισερχόμενου φωτονίου  $E$ . Είναι εξαρτώμενη μόνο από την ενέργεια διέγερσης. Αν ληφθεί υπόψη μόνο ο άμεσος φωτοιονισμός τότε,  $P_k^Z(E) = \sigma_k^Z(E)$ ,
13.  $\rho$  είναι η πυκνότητα του δείγματος ,
14.  $C_Z$  είναι το ποσοστό βάρους του στοιχείου  $Z$  στο στόχο (στην περίπτωση του καθαρού στόχου η τιμή είναι μονάδα).





**Σχήμα 22.** Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-Χ στο δείγμα.

Στην περίπτωση στόχου πεπερασμένου πάχους  $\xi$  η ένταση  $I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi)$  της "j" μετάβασης του στοιχείου Z δίνεται από τη σχέση :

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi) = C_Z^{\#} \cdot I^{E_i} \cdot \left( \frac{\tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j}{M^{\#}} \right) \cdot \frac{1 - e^{-M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi}}{M^{\#}} \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (4)$$

Στην περίπτωση δείγματος απείρου βάρους ( $\xi \rightarrow \infty$ ) η ένταση  $I_{Z,j}^{\#,E_i}$  της μετάβασης j του στοιχείου Z στο στόχο # δίνεται από τη σχέση :

Στόχος απείρου πάχους ( $\xi \rightarrow \infty$ )

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi \rightarrow \infty) = C_Z^{\#} \cdot I^{E_i} \cdot \frac{\tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j}{M^{\#}} \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (5)$$

Σύμφωνα με τη σχέση (4) ο στόχος μπορεί αν θεωρηθεί απείρου πάχους όταν :

$$M^{\#} \cdot \rho \cdot \xi \gg 1 \Rightarrow \xi \gg \frac{1}{\left( \mu_{E_i}^{\#} / \sin \varphi + \mu_{E_Z^j}^{\#} / \sin \psi \right) \cdot \rho} \quad (6)$$

Στην περίπτωση λεπτού υμενίου ( $\xi \rightarrow 0$  ή  $\xi \ll 1$ ) η ένταση  $I_{Z,j}^{\#,E_i}$  της μετάβασης j του στοιχείου Z στο λεπτό υμένιο # δίνεται από τη σχέση :

Στόχος απειροστού πάχους ( $\xi \rightarrow 0$ )

$$I_{Z,j}^{\#,E_i}(\xi \rightarrow 0) = \underbrace{\left( C_Z^{\#} \cdot \rho \cdot \xi \right)}_{\substack{\text{mass} \\ \text{surface density}}} \cdot I^{E_i} \cdot \tau_{Z,sh}^{E_i} \cdot \bar{\omega}_Z^{sh} \cdot \omega_Z^j \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \varepsilon_{E_Z^j} \quad (7)$$

Η ένταση είναι ανάλογη του πάχους  $\xi$  και της πυκνότητας  $\rho$  του υμενίου, ή ισοδύναμα της επιφανειακής πυκνότητας. Επιπλέον δεν εμφανίζεται παράγοντας που να συνδέεται με τη μήτρα του υμενίου.

$$\hat{\mu}^{\#}(E_i, \varphi, E_Z^j, \psi) \cdot \rho \cdot \xi \ll 1 \Rightarrow \xi \ll \frac{1}{\left(\mu_{E_i}^{\#} / \sin \varphi + \mu_{E_Z^j}^{\#} / \sin \psi\right) \cdot \rho} \quad (8)$$

## 2. Το φασματοσκόπιο M1 MISTRAL

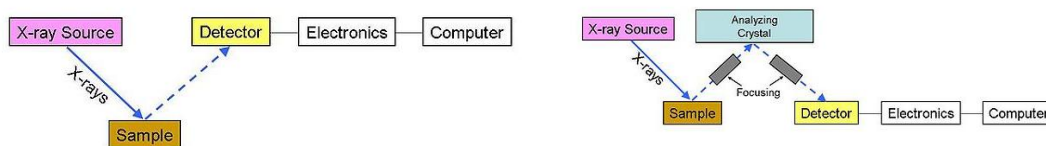
Ένα φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-Χ αποτελείται από την ιονίζουσα πηγή ενεργητικών φωτονίων, τον δειγματοφορέα και το σύστημα ανίχνευσης, το οποίο επιτρέπει την καταγραφή του φάσματος ακτίνων-Χ που πηγάζει από τον ακτινοβολούμενο στόχο (Σχήμα 23).



*Σχήμα 23. Βασική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF[3].*

Τα φασματοσκόπια φθορισμού χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα φασματοσκόπια ενεργειακού διασκεδασμού (ED-XRF) και στα φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος (WD-XRF). Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων είναι στο σύστημα ανίχνευσης.

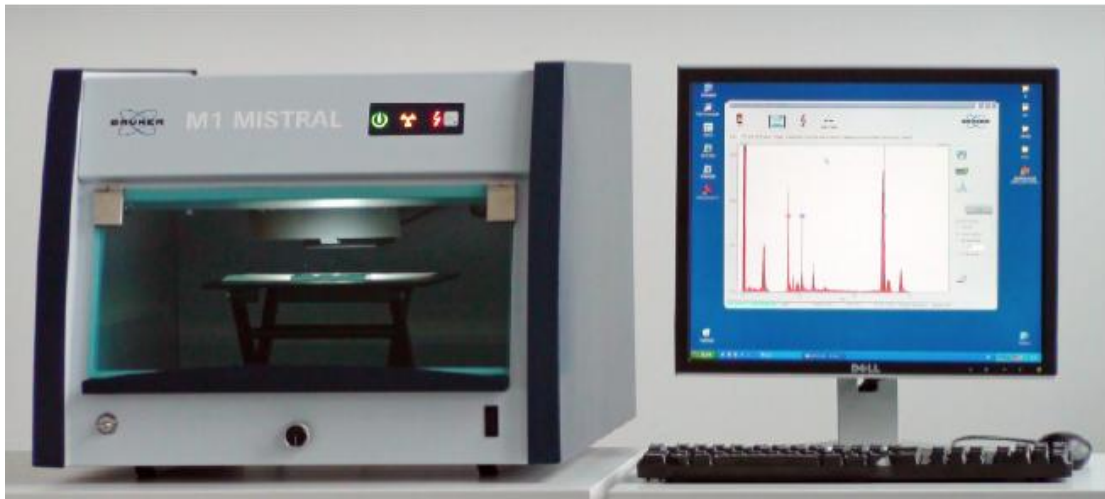
Το φασματοσκόπιο M1 MISTRAL της εταιρίας Bruker (Σχήμα 25), ανήκει στην κατηγορία των EDX-RF, το οποίο χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση υλικών και την ανάλυση λεπτών υμενίων (προσδιορισμός πάχους και σύνθεσης).



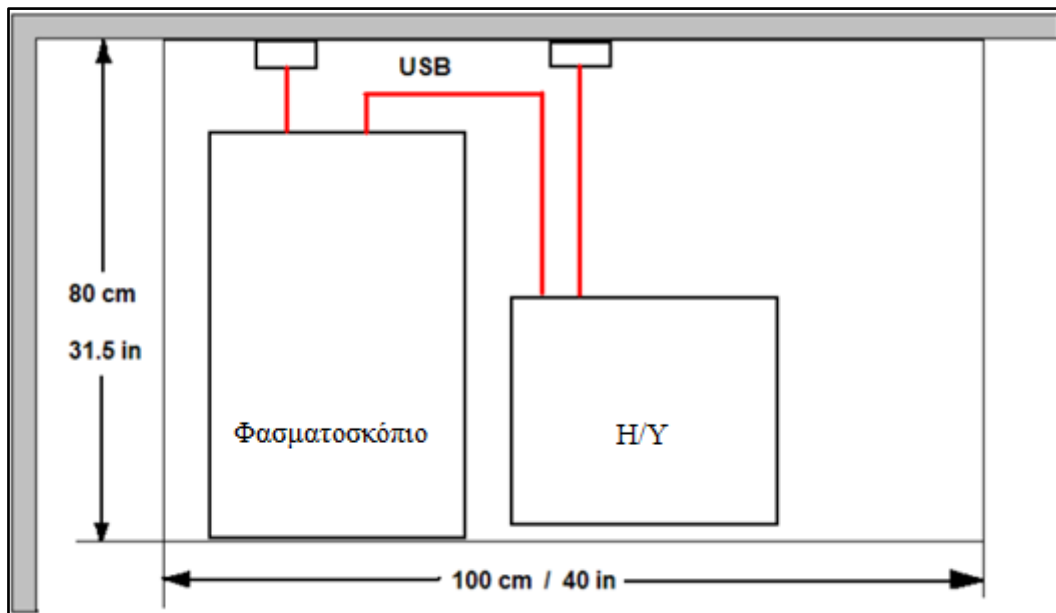
*Σχήμα 24. Αριστερά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-Χ ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ανιχνευτής υψηλής ενεργειακής ικανότητας (detector), 4) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer). Δεξιά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου διασκεδασμού μήκους κύματος WDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-Χ ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ευθυγραμμιστές, 4) κρύσταλλος αναλυτής (analyzing crystal), 5) ανιχνευτής (detector), 6) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer).*

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου φασματοσκοπίου είναι:

- Δυνατότητα μεγάλου αριθμού μετρήσεων σε μικρούς χρόνους.
- Μικρή περιοχή ανάλυσης, λόγω υψηλής ευθυγράμμισης της δέσμης ιονισμού.
- Ακριβής τοποθέτηση του δείγματος με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.
- Ανάλυση δειγμάτων είτε σε στερεά, είτε σε υγρή κατάσταση.
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας.



**Σχήμα 25.** Το φασματοσκόπιο M1 Mistral της εταιρίας Bruker. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το φασματοσκόπιο (αριστερά) και από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή (δεξιά).[18]



**Σχήμα 26.** Σχεδιασμός τοποθέτησης της διάταξης. Η διάταξη πρέπει να εγκατασταθεί σε επιφάνεια χωρίς κραδασμούς για σωστή υποστήριξη. Για μια απρόσκοπτη κυκλοφορία του αέρα ψύξης, μια ελάχιστη απόσταση 20 cm από τον τοίχο είναι απαραίτητη.[18]

Το φασματοσκόπιο λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα. Δεδομένου ότι η ακτινοβολία φθορισμού των στοιχείων μικρού ατομικού αριθμού απορροφάται στον αέρα, μπορούν να ανιχνευθούν στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 17 (Χλώριο), αλλά μόνο τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 22 (Τιτάνιο) μπορούν να αναλυθούν ποσοτικά.

Το M1 MISTRAL είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή Si στερεάς κατάστασης. Η ανάλυση του συστήματος ανίχνευσης εξαρτάται από τον ανιχνευτή και τα όρια ανίχνευσης. Ο δειγματοφορέας του M1 MISTRAL αποτελείται από μια τράπεζα, η οποία έχει τη δυνατότητα ελεγχόμενης κίνησης από τον υπολογιστή στις τρεις διαστάσεις (X-Y-Z stage) που εγγυάται την αυτόματη τοποθέτηση δείγματος με αυτόματη εστίαση.



**Σχήμα 27.** Το φασματοσκόπιο M1 Mistal του εργαστηρίου ακτίνων X του T.M.E.Y. Αριστερά) Το όργανο με κλειστό παράθυρο ασφαλείας σε λειτουργία. Μέση-Δεξιά) Το νόμισμα του 1 cent επί του δειγματοφορέα, ο οποίος αποτελείται από κινητή τράπεζα (x-y-z)

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι πλήρεις τεχνικοί παράμετροι του M1 Mistral :

**Πίνακας 2.** Τεχνικοί παράμετροι του φασματοσκοπίου M1 Mistral της εταιρίας Bruker.[18]

<b>Διαστάσεις και συνδεσιμότητα</b>	
Μέγεθος (LxWxH)	700 mm x 450 mm x 400 mm
Βάρος	24 kg
Τάση	110 – 230 V AC
Συχνότητα	50 – 60 Hz
Ισχύς	Μέγιστη: 150 W
<b>Λυχνία Ακτίνων X</b>	
Κατασκευαστής	Toshiba, Petrick GmbH
Τύπος	Glass side window tube with glass window
Μέγιστη Διέγερση	50 kV, 50 W
Μάσκες Ακτίνων-X	Collimator : 300 – 800 μm
<b>Παροχή Ηλ. Ρεύματος</b>	
Κατασκευαστής	Hitek
Μέγιστη Απόδοση	50 kV
Τροφοδοσία	24 V
<b>Ανιχνευτής</b>	
Κατασκευαστής	Bruker axs MA
Type	SDD
Ευαίσθητη περιοχή	30 mm <sup>2</sup>
Διακριτική ικανότητα	Περίπου 135 eV για Mn-Kα
Μέγιστες μετρήσεις counts	100000 cps
<b>Τοποθέτηση δείγματος</b>	
Κίνηση της τράπεζας	Κίνηση σε άξονα Z μέχρι 120 mm
Επιπρόσθετη κίνηση τράπεζας	Κίνηση σε άξονεςx-y-z (150x150x80 mm)
<b>Προβολή δείγματος</b>	
Κάμερα	Έγχρωμη εικόνα
Μεγέθυνση	20x και 40x
Σύνδεση με Η/Υ	USB
<b>Συνθήκες λειτουργίας</b>	
Θερμοκρασία	22 – 32 °C
Υγρασία	20 – 80 %
Αέρας / Ατμόσφαιρα	χωρίς διαβρωτικά αέρια, χωρίς έντονη έκθεση σε σκόνη

Όσον αφορά τις συνθήκες ασφαλούς λειτουργίας του M1 Mistral, παράγεται ακτινοβολία με μέγιστη ενέργεια 50 keV και μέγιστη τάση 50 W. Έχουν εφαρμοστεί όλα τα πιθανά μέτρα ασφαλείας για να αποφευχθούν οι κίνδυνοι ακτινοβολίας ακτίνων X για το προσωπικό λειτουργίας του οργάνου.

**Πίνακας 3.** Το M1 Mistral είναι εφοδιασμένο με τον ακόλουθο εξοπλισμό ασφαλείας. [18]

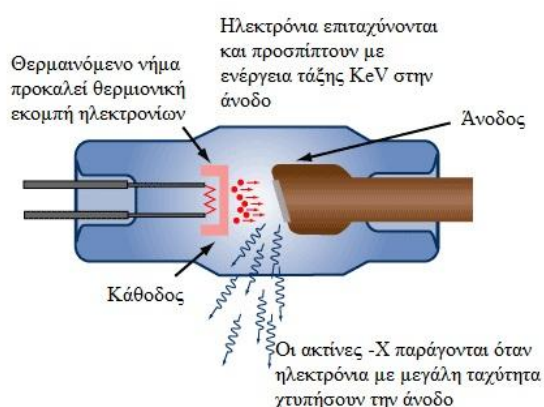
Θέση	Όργανα Ασφαλείας	Λειτουργία
1	Κλειδί ασφαλείας	Υποδηλώνει λειτουργία μόνο από εξουσιοδοτημένα άτομα
2	Προειδοποιητικό φώς “Power” (πράσινο)	Υποδεικνύει ότι η τάση δικτύου είναι ενεργοποιημένη και ότι το όργανο μπορεί να τεθεί σε λειτουργία
3	Προειδοποιητικό φώς “X-ray on” (κίτρινο)	Υποδεικνύει ότι το κλείστρο ακτινοβολίας ανοίγει και οι ακτίνες X από τη λυχνία εκπέμπονται στο θάλαμο δειγματοληψίας. Αν αυτή η ένδειξη παρουσιάζει δυσλειτουργία, η υψηλή τάση απενεργοποιείται και δεν μπορεί να ενεργοποιηθεί.
4	Προειδοποιητικό φώς “HV on” (red)	Υποδεικνύει ότι η παροχή υψηλής τάσης στη λυχνία των ακτίνων X είναι ενεργοποιημένη και η ακτινοβολία παράγεται μέσα στη λυχνία των ακτίνων X.
5	Παράθυρο ασφαλείας με διακόπτες	Οι διακόπτες του παραθύρου που είναι συνδεδεμένοι με κύκλωμα ασφαλείας, εξασφαλίζουν ότι το κλείστρο του οργάνου κλείνει αμέσως εάν το παράθυρο ανοίξει όταν το όργανο είναι σε λειτουργία.
6	Κύρια προστασία από τη λυχνία των ακτίνων X	Περίβλημα είναι κατασκευασμένο από ορείχαλκο, με διαστάσεις 6 x 3 mm για τον περιορισμό της εκπομπής της δέσμης.



**Σχήμα 28.** Θέσεις εικονιδίων ασφαλής λειτουργίας του M1 Mistral. [18]

## Η λυχνία ακτίνων-X

Η βασική διάταξη της λυχνίας ακτίνων-X παρουσιάζεται στο Σχήμα 29. Αποτελείται από ένα μεταλλικό νήμα (κάθοδος της λυχνίας), το οποίο θερμαίνεται και παράγονται θερμοϊονικά ηλεκτρόνια. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού της τάξης των kV μεταξύ του νήματος και του μεταλλικού στόχου (άνοδος), τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και προσπίπτουν με κινητικές ενέργειες της τάξης των keV στην άνοδο. Όταν τα ηλεκτρόνια χτυπήσουν την άνοδο επιβραδύνονται, και αυτό προκαλεί την εκπομπή των ακτίνων-X. Ταυτόχρονα ιονίζουν τα άτομα της ανόδου, προκαλώντας εκπομπή χαρακτηριστικών ακτινοβολιών.



**Σχήμα 29.** Αρχή λειτουργίας λυχνίας ακτίνων-X.

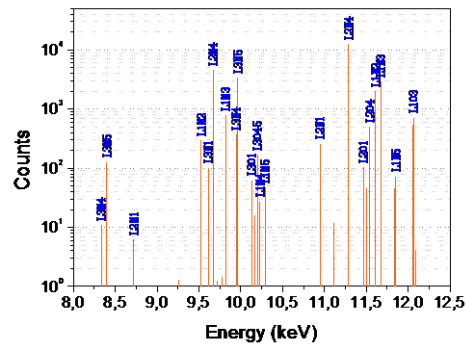
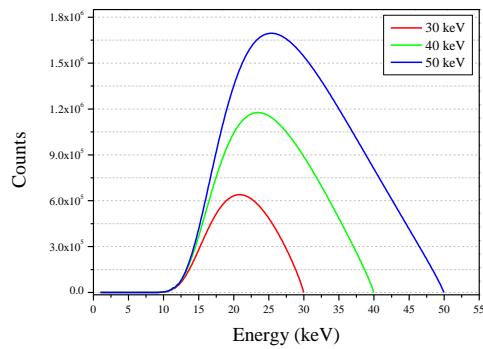
Η άνοδος του M1 Mistral αποτελείται από Βολφράμιο (W). Η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ ανόδου-καθόδου είναι 50 kV, ενώ η μέγιστη ένταση ρεύματος είναι 0,8 mA. Η ακτινοβολία πεδήσεως (bremsstrahlung), η οποία εκπέμπεται από το υλικό της ανόδου της λυχνίας ακτίνων-X χρησιμοποιείται για τον ιονισμό των στοιχείων του ακτινοβολούμενου δείγματος. Ένα στοιχείο στο δείγμα είναι ικανό να εκπέμψει ακτίνες-X όταν η ενέργεια των φωτονίων ακτίνων-X που προσπίπτουν σε αυτό είναι μεγαλύτερη από την δεσμική ενέργεια των εσωτερικών ηλεκτρονίων του ατόμου. Εάν το δείγμα ακτινοβολείται με τάση στη λυχνία 30kV, θα ιονισθούν ατομικά ηλεκτρόνια με δεσμική ενέργεια μέχρι 30 keV. Ως εκ τούτου, είναι αδύνατον, για παράδειγμα, να διεγείρουμε την K μετάβαση στοιχείων με ατομικό αριθμό  $Z \geq 51$  των οποίων η δεσμική ενέργεια των K ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από 30 keV. Το φάσμα της λυχνίας αποτελείται από τις χαρακτηριστικές L γραμμές του W και το συνεχές φάσμα πεδήσεως. Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται τα φάσματα του από την



ακτινοβολία πεδήσεως και διακριτών ενεργειών της λυχνίας W τα οποία υπολογίστηκαν από το μοντέλο του Ebel με τη βοήθεια του προγράμματος XMI [19].

**Πίνακας 4.** Ενέργειες των K, L και M φωτονικών μεταβάσεων του W, σε eV.

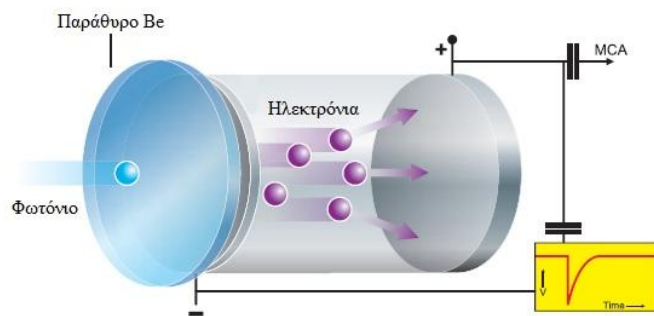
$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$M\alpha_1$
59.318,24	57.981,7	67.244,3	8.397,6	8.355,2	9,672.35	9.651,8	10.895,2	1.775,4



**Σχήμα 30.** Αριστερά: Συνεχές φάσμα των ακτίνων-X λυχνίας W (προσομοίωση XMI μοντέλο Ebel). Η υψηλή τάση λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων-X έχει προσομοιωθεί για 30, 40 και 50 kV. Δεξιά: Φάσμα των L ακτίνων-X λυχνίας W (προσομοίωση XMI μοντέλο Ebel).

## Ανιχνευτής φωτονίων

Η καταγραφή της έντασης των φωτονίων σαν συνάρτηση της ενέργειας γίνεται με τη χρήση ανιχνευτών. Στη φασματοσκοπία ενεργειακού διασκεδασμού χρησιμοποιούμε ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Ο ανιχνευτής όταν χτυπηθεί από φωτόνιο παράγει έναν ηλεκτρικό παλμό, ο οποίος είναι ανάλογος της χαρακτηριστικής ενέργειας του φωτονίου. Αυτοί οι παλμοί στη συνέχεια ενισχύονται και μετρώνται με τη βοήθεια ενός αναλυτή πολλών καναλιών (MCA) παράγουν το φάσμα που θέλουμε. Στο Σχήμα 31 παρατηρούμε τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ανιχνευτή.



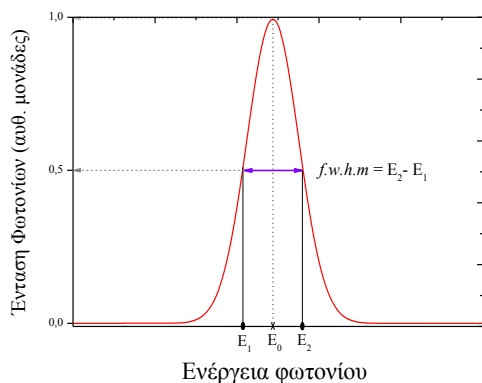
**Σχήμα 31.** Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων X.[3]

Ο ανιχνευτής του M1 Mistral αποτελείται από πυρίτιο (Si). Ένα παράθυρο βηρυλλίου αφήνει τα φωτόνια ακτίνων-X να περάσουν στον ανιχνευτή και στη συνέχεια να χτυπήσουν στην ενεργό περιοχή, δημιουργώντας έτσι τον χαρακτηριστικό παλμό που θα συλλέξει ο πολυκάναλος αναλυτής. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται στον ανιχνευτή εξαρτάται από την ενέργεια του εισερχόμενου φωτονίου. Όσο υψηλότερη είναι η ενέργεια τόσο και περισσότερα ηλεκτρόνια μπορούν να παραχθούν.

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος ανίχνευσης φωτονίων είναι : α) η ενεργειακή διακριτική ικανότητα, β) η απόδοση, γ) η ταχύτητα απόκρισης, και δ) η χωρική διακριτική ικανότητα [1,2].

*Ενεργειακή διακριτική ικανότητα.* Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας  $E_0$  προσπίπτει σε ανιχνευτή, αυτός καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το μέγιστο της κατανομής αντιστοιχεί στην ενέργεια  $E_0$ , ενώ η διαπλάτυνση της φασματικής γραμμής προσδιορίζεται στο μέσο του μέγιστου ύψους της (*f.w.h.m, full width at half maximum*).

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα περιγράφει την ικανότητα ενός συστήματος ανίχνευσης να διακρίνει δύο φασματικές γραμμές, οι οποίες γειτνιάζουν μεταξύ τους ενεργειακά. Όσο μικρότερη είναι η διαπλάτυνση που εισάγει ο ανιχνευτής, τόσο καλύτερη είναι η ενεργειακή διακριτική ικανότητα, και τόσο πιο ευδιάκριτες εμφανίζονται οι δύο φασματικές γραμμές.



**Σχήμα 32.** Αριστερά) Μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας  $E_0$  προσπίπτει σε ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων, η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το εύρος της κατανομής προσδιορίζεται από την ποσότητα  $f.w.h.m$ , η οποία ισούται με την ενεργειακή διαπλάτυνση στο ήμισυ του μεγίστου ύψους της.

**Εσωτερική απόδοση ανιχνευτή.** Η εσωτερική απόδοση ενός ανιχνευτή ορίζεται ως η πιθανότητα ανίχνευσης και καταγραφής ενός φωτονίου που προσπίπτει στον ανιχνευτή. Ένας ανιχνευτής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν είναι ευαίσθητος σε όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Η εσωτερική απόδοση του ανιχνευτή καθορίζεται από το παράθυρο που καλύπτει τη φωτοευαίσθητη περιοχή, καθώς και από το πάχος της φωτοευαίσθητης περιοχής. Η εσωτερική απόδοση είναι συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου. Φωτόνια χαμηλής ενέργειας δεν καταγράφονται από τον ανιχνευτή, διότι απορροφούνται από το παράθυρο του ανιχνευτή και συνεπώς δεν φθάνουν στην ενεργό περιοχή του ανιχνευτή. Φωτόνια μεγάλης ενέργειας επίσης δεν καταγράφονται, διότι είναι τόσο ενεργητικά που διαπερνούν την φωτοευαίσθητη περιοχή του ανιχνευτή, χωρίς να αλληλεπιδράσουν.

**Χρόνος απόκρισης.** Ο χρόνος απόκρισης (ή νεκρός χρόνος) ορίζεται το χρονικό διάστημα που απαιτείται από τον ανιχνευτή για την καταγραφή ενός φωτονίου και την επαναφορά του για τη μέτρηση του επομένου. Λόγω του νεκρού χρόνου, όσο αυξάνεται η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, τόσο η μετρούμενη ένταση υπολείπεται της πραγματικής. Ο νεκρός χρόνος του ανιχνευτή επηρεάζει τόσο την απόδοσή του (και πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερα υπόψη σε ποσοτικές μετρήσεις), όσο και την ενεργειακή διακριτική του ικανότητα.

## Σχισμές καθορισμού ίχνους δέσμης

Το M1 MISTRAL αποτελεί διάταξη που επιτρέπει μετρήσεις μικροθορισμού (μ-XRF), δηλαδή το ίχνος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας επάνω στο δείγμα είναι της τάξεως των εκατοντάδων μm. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ευθυγραμμιστών περιορισμού του ίχνους της δέσμης πρωτεύουσας ακτινοβολίας. Η διάταξη περιλαμβάνει 4 σχισμές (Σχήμα 33):

- κυκλική με διάμετρο 700 μm,
- τετραγωνική, 500×500 μm,
- παραλληλόγραμμη, 300×100 μm και
- τετραγωνική, 200×200 μm



100x300 μm



200x200 μm



500x500 μm

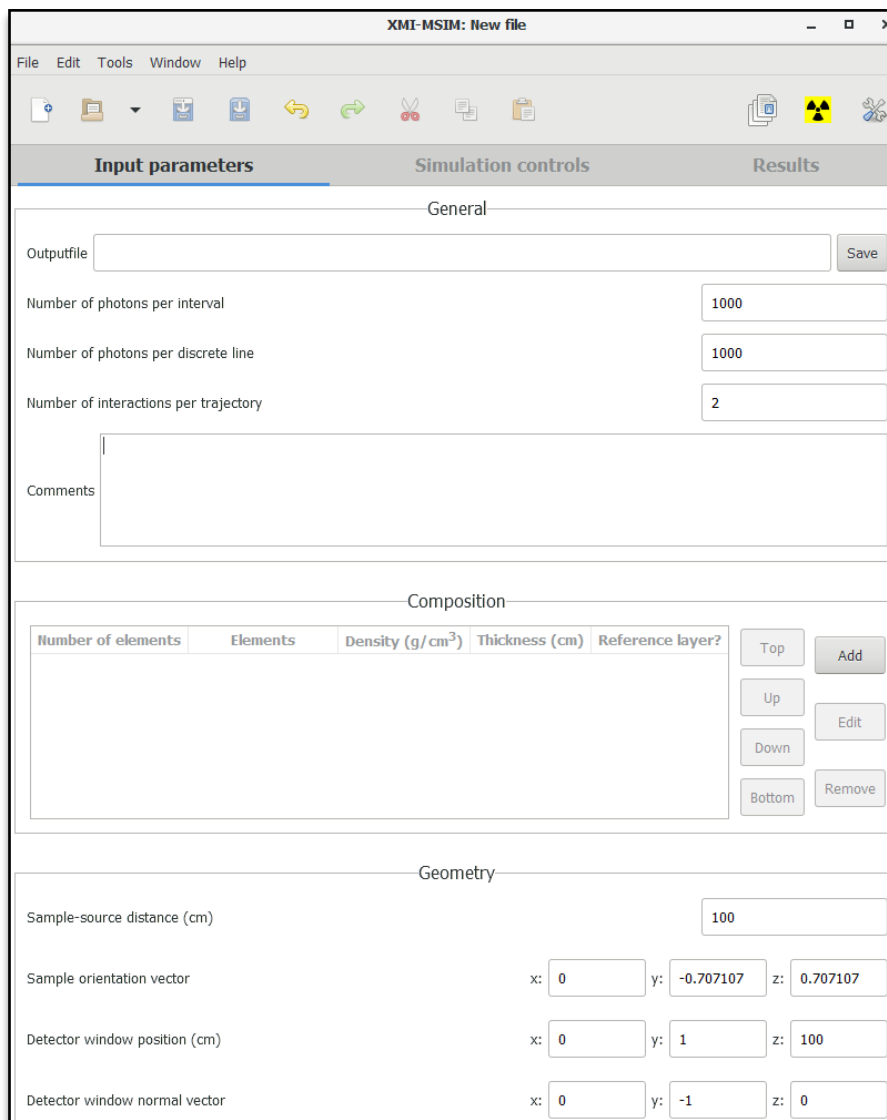


Διάμετρος 700 μm

**Σχήμα 33.** Οι τέσσερις διαφορετικές μάσκες που χρησιμοποιεί το φασματοσκόπιο M1-Mistral.

### 3. Προσομοιώσεις Monte Carlo

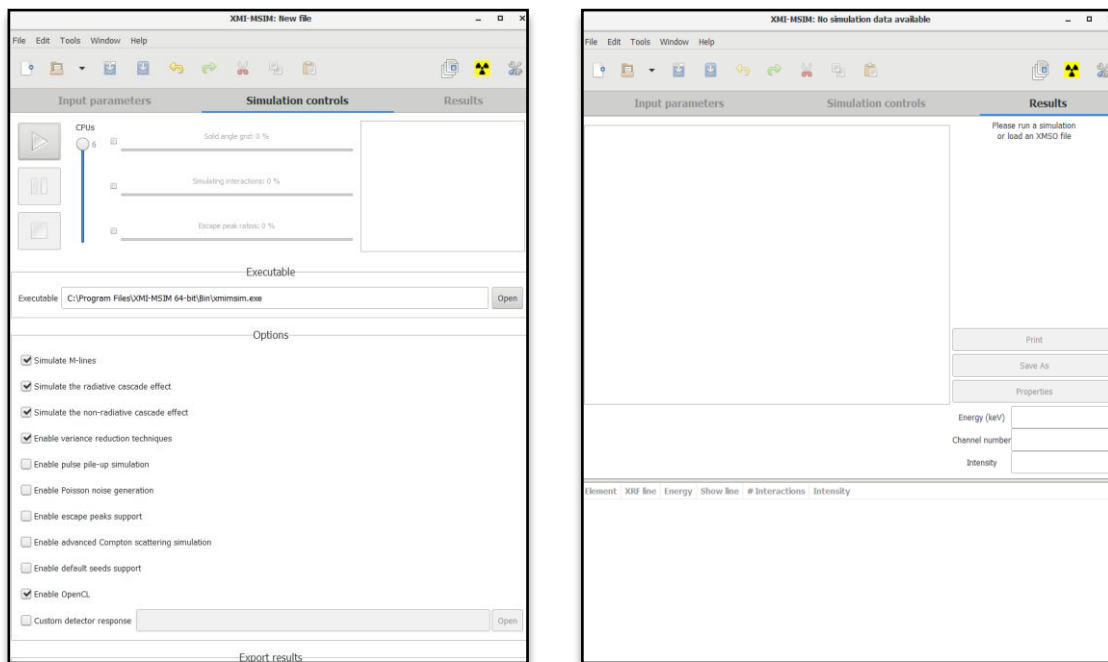
Η προσομοίωση της πειραματικής διάταξης και των επαγόμενων φασμάτων φθορισμού έγινε με το πρόγραμμα XMI-MSIM [20,21]. Το XMI-MSIM είναι ένα εργαλείο ανοικτού κώδικα σχεδιασμένο για την πρόβλεψη της φασματικής απόκριση φασματοσκοπίων φθορισμού ακτίνων X ενεργειακού διασκεδασμού, με τη χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo [22]. Διαθέτει λειτουργικό γραφικό περιβάλλον, για να γίνει όσο το δυνατόν πιο φιλικό προς το χρήστη. Το αρχικό παράθυρο προβολής (πρώτη καρτέλα) του προγράμματος παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 34).



**Σχήμα 34.** Αρχικό παράθυρο προβολής, και η πρώτη καρτέλα (Input parameters) του XMI - MSIM σε λειτουργικό σύστημα Windows 7.[ 20]

Η κύρια προβολή του XMI-MSIM αποτελείται από τρεις καρτέλες που εξυπηρετούν η κάθε μία σαφώς καθορισμένο σκοπό. Η πρώτη καρτέλα χρησιμοποιείται

για τη δημιουργία αρχείων εισόδου (Input parameters), με βάση έναν αριθμό από παραμέτρους που ορίζονται από το χρήστη. Η δεύτερη καρτέλα (Simulation controls) επιτρέπει την εκτέλεση αυτών των αρχείων, ενώ η τρίτη καρτέλα (Results) έχει σχεδιαστεί για την παρουσίαση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων από την προσομοίωση. Ο σκοπός των παρακάτω ενοτήτων είναι να δοθεί ένας εμπειριστατωμένος οδηγός για τον γενικό τρόπο λειτουργίας του προγράμματος.



Σχήμα 35. Η δεύτερη και τρίτη καρτέλα προβολής του προγράμματος XMI.[ 20]

## Δημιουργία αρχείων εισόδου

**Input parameters :** Η πρώτη καρτέλα αποτελείται από έναν αριθμό ενοτήτων, οι οποίες έχουν σχεδιαστεί για να χειρίζονται ένα συγκεκριμένο τμήμα των παραμέτρων που διέπουν την προσομοίωση.

### 1η Ενότητα: Γενικά (General)

Η ενότητα "General" περιέχει 4 κύριες παραμέτρους [22]:

- **Αρχείο Output:** πατώντας το κουμπί της αποθήκευσης, αναδύεται ένα παράθυρο στο οποίο επιλέγεται το όνομα με το οποίο θα αποθηκευτεί το αρχείο που περιέχει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.
- **Αριθμός φωτονίων ανά διακριτή γραμμή:** το φάσμα ιονισμού, όπως αυτό χρησιμοποιείται από την προσομοίωση, μπορεί να αποτελείται από έναν αριθμό διακριτών συνιστωσών, καθένα από τα οποία έχει τη δική του δεδομένη ενέργεια και ένταση. Η παράμετρος αυτή καθορίζει πόσα φωτόνια ανά διακριτή γραμμή παρατηρούνται. Ο χρόνος υπολογισμού είναι άμεσα ανάλογος αυτής της παραμέτρου.
- **Αριθμός φωτονίων ανά διάστημα:** το φάσμα ιονισμού, όπως αυτό χρησιμοποιείται, μπορεί να αποτελείται από πολλές συνεχόμενες συνιστώσες διαστήματος, καθένα από τις οποίες έχει τη δική της δεδομένη ενέργεια και ένταση στην αρχή και στο τέλος των διαστημάτων. Η παράμετρος αυτή καθορίζει πόσα φωτόνια ανά διάστημα παρατηρούνται. Ο χρόνος υπολογισμού είναι άμεσα ανάλογος αυτής της παραμέτρου.
- **Αριθμός αλληλεπιδράσεων ανά τροχιά:** η παράμετρος αυτή καθορίζει το μέγιστο αριθμό αλληλεπιδράσεων που θα έχει ένα φωτόνιο στην τροχιά του. Δεν συνίσταται η τιμή αυτή να ρυθμίζεται σε τιμές μεγαλύτερες του 4, καθώς η συνεισφορά των όλο και μεγαλύτερων τάξεων αλληλεπίδρασης μειώνεται κατακόρυφα. Ο χρόνος υπολογισμού είναι άμεσα ανάλογος της παραμέτρου αυτής.
- **Σχόλια:** η περιοχή αυτή χρησιμοποιείται για την καταγραφή σημειώσεων που θεωρούνται σημαντικές για τη μέτρηση.

The screenshot shows a web-based control interface for a simulation. It contains the following elements:

- Outputfile:** A text input field with a 'Save' button to its right.
- Number of photons per interval:** A numeric input field with the value '10000'.
- Number of photons per discrete line:** A numeric input field with the value '10000'.
- Number of interactions per trajectory:** A numeric input field with the value '2'.
- Comments:** A large text area for entering notes.

**Σχήμα 36.** Παράδειγμα ορισμού του αριθμού φωτονίων ανά διακριτή γραμμή (10000) και διάστημα (10000). Ο αριθμός αλληλεπιδράσεων ανά τροχιά ορίζεται και αυτός από κάτω (2). [20]

### 2η Ενότητα: Σύσταση του στόχου (Composition)

Αυτή η ενότητα επιτρέπει να οριστεί η δομή και σύσταση του δείγματος. Το XMI-MSIM επιτρέπει την "κατασκευή" του δείγματος ως επαλληλία διαδοχικών στρωμάτων, όπου το κάθε στρώμα καθορίζεται από τη σύνθεσή του, το πάχος (μετρούμενη κατά μήκος του φορέα προσανατολισμού δείγματος) και την πυκνότητά του. Η προσθήκη των επιπέδων μπορεί να επιτευχθεί επιλέγοντας το κουμπί *Add*

(Προσθήκη). Θα εμφανιστεί ένα παράθυρο διαλόγου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 37):

**Σχήμα 37.** Δημιουργία δείγματος με το πρόγραμμα XMI - MSIM. [20]

Ως παράδειγμα στο Σχήμα 38 δημιουργείται ένα υλικό το οποίο αποτελείται από Ag (90%) και PbO (10%) με πάχος 1cm.

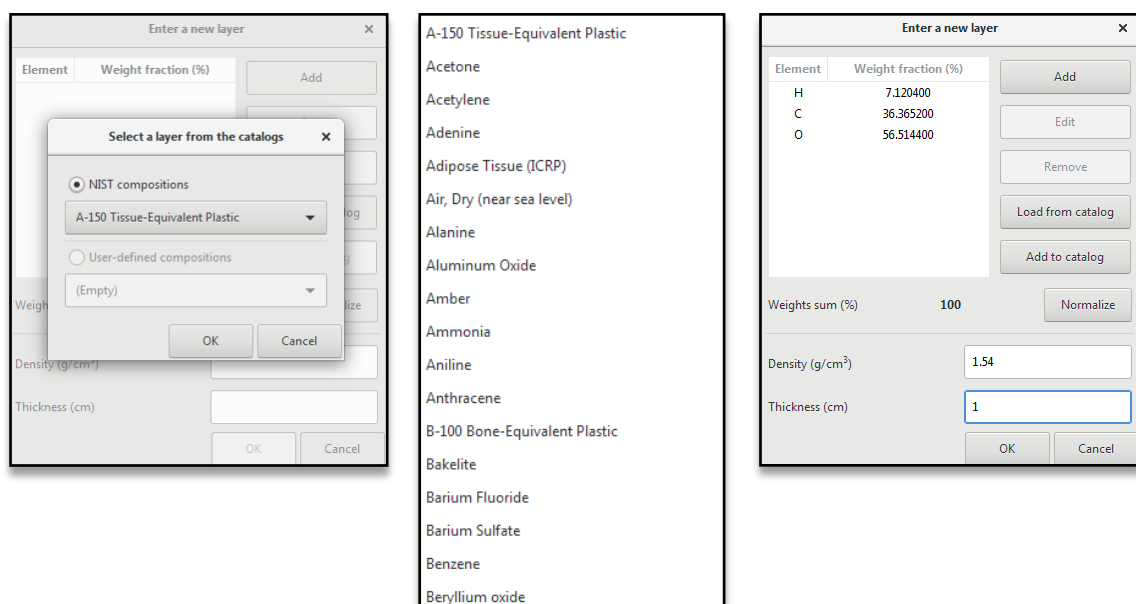
**Σχήμα 38.** Διαδικασία δημιουργίας του υλικού Ag-PbO με πάχος 1 cm το οποίο ορίζεται δεξιά. Η πυκνότητα του υλικού υπολογίζεται και προσθ εται αυτόματα, αλλά δίνεται και η δυνατότητα να τροποποιηθεί χειροκίνητα. [20]

Οι χημικοί τύποι οι οποίοι γίνονται δεκτοί, (όπως για παράδειγμα το PbO) βρίσκονται μέσα στη βάση δεδομένων του προγράμματος. Αυτό συμπεριλαμβάνει



ενώσεις με παρενθέσεις, όπως για παράδειγμα  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (απατίτης). Εάν ο χημικός τύπος δεν είναι έγκυρος η επιλογή OK παραμένει θολή και το πλαίσιο κειμένου *Compound* κοκκινίζει. Εφόσον οι παράμετροι έχουν συμπληρωθεί σωστά, ο στόχος αναλύεται και διαχωρίζεται στα επιμέρους στοιχεία του, η κατά βάρος σύσταση των οποίων ρυθμίζεται σύμφωνα με τα ποσοστά της μάζας του καθενός, μέσα στη συνολική μάζα του στόχου. Τα ποσοστά των στοιχείων θα πρέπει συνολικά να ανέρχονται στο 100%. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με χειροκίνητη επεξεργασία των ποσοστών, ή με την επιλογή *Normalize*, η οποία θα ρυθμίσει όλες τις τιμές, ανάλογα με την κατά βάρος σύστασή τους, ούτως ώστε το άθροισμά τους να ισούται με 100.

Εναλλακτικά, υπάρχει η επιλογή του ενσωματωμένου καταλόγου (επιλογή *Load from catalog*). Εμφανίζεται ένα αναδυόμενο παράθυρο που επιτρέπει την επιλογή μιας ένωσης από τη μια εκ των δύο λιστών. Η πρώτη λίστα, δημιουργείται χρησιμοποιώντας τη λειτουργία *Get Compound*, που δίνει πρόσβαση στη βάση δεδομένων ενώσεων του NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Η δεύτερη λίστα δίνει πρόσβαση σε ενώσεις που έχουν καταχωρηθεί από τον ίδιο το χρήστη. Οι έγκυρες ενώσεις που έχουν καταχωρηθεί, εμφανίζονται σε αυτό το αναδυόμενο παράθυρο και υπάρχει η επιλογή προσθήκης τους στο στόχο. Έπειτα, ο χρήστης έχει την επιλογή καθορισμού ονόματος για την ένωση αυτή. Τέλος, η ένωση αυτή θα εμφανίζεται πλέον στη λίστα κάθε φορά που αυτή ανοίγεται από το χρήστη. Ο χρήστης θα πρέπει να θυμάται ότι οι ενώσεις αντικαθίστανται χωρίς προειδοποίηση. Όταν ο χρήστης είναι ικανοποιημένος από τις ρυθμίσεις, μπορεί να πατήσει την επιλογή OK για να συνεχίσει.



**Σχήμα 39.** Επιλογή υλικού από τον ενσωματωμένο κατάλογο. Αριστερά) Παράθυρο επιλογής

ένωσης από βάση δεδομένων NIST. Κέντρο) Ο κατάλογος ενώσεων από το αναδυόμενο παράθυρο. Δεξιά) Η επιλογή της ένωσης της γλυκόζης ως παράδειγμα σε πάχος 1cm. [16]

Ο φθορισμός των ακτίνων X πραγματοποιείται πολλές φορές σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αν αυτό συμβαίνει, είναι σημαντικό να προστεθεί η ατμόσφαιρα στο σύστημα, για τους εξής λόγους [22]:

- Η ατμόσφαιρα εξασθενεί τη δέσμη και το φθορισμό.
- Η ένταση των κορυφών Rayleigh και Compton επηρεάζεται σημαντικά από τον αέρα.
- Τα φωτόνια της ιονίζουσας δέσμης σε συνδυασμό με το φθορισμό και τα σκεδαζόμενα φωτόνια οδηγούν σε παραγωγή των K μεταβάσεων φθορισμού του Αργού (Ar), μια κοινή εμφάνιση σε φάσματα φθορισμού. Κάποιες φορές, παρατηρείται και φθορισμός Xe.

Ο αέρας προστίθεται με τη χρήση του πλήκτρου *Add* και από το αναδυόμενο παράθυρο η επιλογή *Air, Dry (near sea level)*, θα δημιουργήσει τις συνθήκες ατμόσφαιρας όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 40.

Element	Weight fraction (%)
C	0.012400
N	75.526776
O	23.178123
Ar	1.282701

Weights sum (%) 100

Density (g/cm<sup>3</sup>) 0.001205

Thickness (cm) 2

**Σχήμα 40.** Πρόσθεση του στρώματος αέρα μεταξύ του υλικού και της δέσμης των ακτίνων X

Ο προσομοιωτής θεωρεί ότι οι αποστάσεις των διάφορων στρωμάτων από την πηγή, είναι αντίστοιχες της θέσης καταγραφής τους στον πίνακα. Αυτό σημαίνει ότι όσο πιο κάτω είναι η θέση ενός στρώματος, τόσο πιο μακριά θεωρείται ότι βρίσκεται το στρώμα από την πηγή. Η θέση κάθε στρώσης μπορεί να ρυθμιστεί με τις επιλογές *Top*, *Up*, *Down* και *Bottom*. Αυτό δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να δώσει τη θέση που επιθυμεί για κάθε στρώση.

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος είναι η επιλογή του *Reference Layer* (στρώμα αναφοράς). Κάνοντας κλικ στην επιλογή, καθορίζεται η στρώση που ο χρήστης θέλει ως στρώμα αναφοράς, και καθορίζεται η απόσταση μεταξύ δείγματος και ακτινοβολούσας πηγής.

Τα στρώματα μπορούν να αφαιρεθούν με την επιλογή *Remove*. Οι υπάρχουσες στρώσεις μπορούν να επεξεργαστούν με διπλό κλικ από το χρήστη πάνω στο στρώμα με την επιλογή *Edit*. Μεγάλος αριθμός συστατικών μπορεί να αυξήσει αρκετά το χρόνο προσομοίωσης, ειδικά αν χρησιμοποιηθούν στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, τα οποία παράγουν L και M μεταβάσεις.

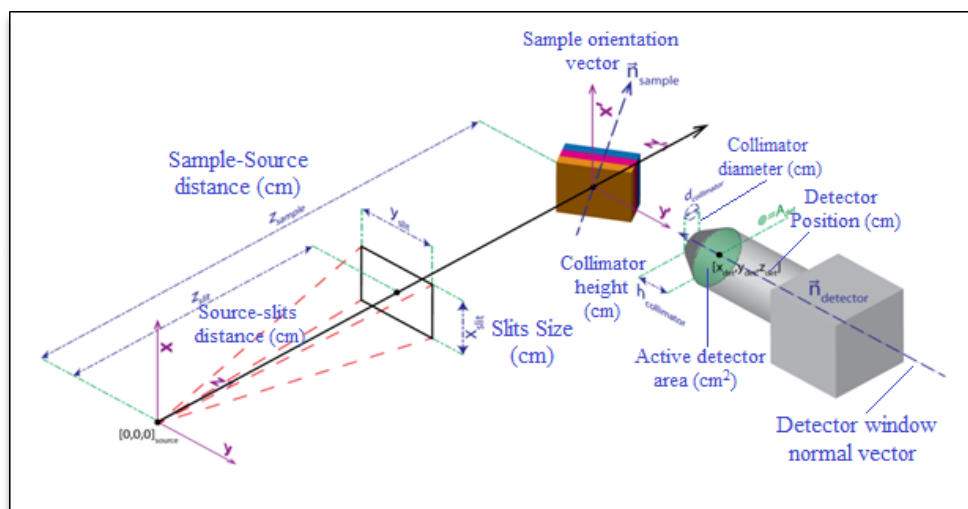
Composition						
Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)	Reference layer?	Top	Add
4	C, N, O, Ar	0.001205	2	<input type="radio"/>	Up	Edit
3	O, Ag, Pb	10.5	1	<input checked="" type="radio"/>	Down	Remove
					Bottom	

**Σχήμα 41.** Η σωστή ρύθμιση για τη δημιουργία ενός υλικού που αποτελείται από Ag και PbO σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Παρατηρούμε ότι το στρώμα αέρα 2 cm βρίσκεται πάνω από το προς μελέτη υλικό, και η επιλογή *Reference Layer* είναι κλικαρισμένη για το Ag-PbO.

## 2η Ενότητα: Γεωμετρία (Geometry)

Η ενότητα αυτή καλύπτει τη γεωμετρία της πειραματικής διάταξης. Για να γίνει πλήρως κατανοητή η χρησιμότητα της ενότητας της Γεωμετρίας, πρέπει να γίνει μια αναφορά στο σύστημα συντεταγμένων στο οποίο είναι συνδεδεμένες οι παράμετροι:

- Το σύστημα ακολουθεί το καρτεσιανό σύστημα του δεξιού χεριού.
- Η αρχή του συστήματος είναι η θέση της πηγής.
- Ο άξονας Z είναι ευθυγραμμισμένος με τη δέσμη και κοιτάει από την πηγή προς το στόχο.
- Ο άξονας Y καθορίζει μαζί με τον Z το οριζόντιο επίπεδο.
- Ο άξονας X εξέρχεται κάθετα από το επίπεδο που ορίζουν οι άξονες Y και Z.



**Σχήμα 42.** Η σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας από την επιλογή [Show geometry help] η οποία βρίσκεται στο τέλος της ενότητας Geometry. [20]

Geometry		
Sample-source distance (cm)	<input type="text" value="10.5"/>	
Sample orientation vector	x: <input type="text" value="0"/>	y: <input type="text" value="0"/> z: <input type="text" value="1"/>
Detector window position (cm)	x: <input type="text" value="0"/>	y: <input type="text" value="-1.4"/> z: <input type="text" value="8.4"/>
Detector window normal vector	x: <input type="text" value="0"/>	y: <input type="text" value="0.559078"/> z: <input type="text" value="0.829115"/>
Active detector area (cm <sup>2</sup> )	<input type="text" value="0.25"/>	
Collimator height (cm)	<input type="text" value="0"/>	
Collimator diameter (cm)	<input type="text" value="0"/>	
Source-slits distance (cm)	<input type="text" value="10.5"/>	
Slits size (cm)	x: <input type="text" value="0.067"/>	y: <input type="text" value="0.067"/>

**Σχήμα 43.** Η γεωμετρία του φασματοσκοπίου M1 Mistral που αποτελείται από 9 παραμέτρους. Η κάθε παράμετρος εξηγείται παρακάτω. [20]

Η ενότητα Γεωμετρία, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 42 περιέχει 9 κύριες παραμέτρους [22]:

- **Sample-source distance (Απόσταση δείγματος-πηγής):** η απόσταση μεταξύ της πηγής και του στρώματος αναφοράς (*Reference Layer*)
- **Sample orientation vector (Διάνυσμα προσανατολισμού δείγματος):** Ο δείκτης που ορίζει τον προσανατολισμό του δείγματος. Η συνιστώσα z πρέπει να είναι θετική.
- **Detector window position (Θέση παραθύρου ανιχνευτή):** Είναι η θέση στην οποία τα φωτόνια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή. Αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά τον ορισμό του ευθυγραμμιστή.
- **Detector window normal vector (Διάνυσμα παραθύρου ανιχνευτή):** Θα πρέπει πάντα να είναι στραμμένο προς το δείγμα.
- **Active detector area (Ενεργή περιοχή του ανιχνευτή):** Η ενεργός επιφάνεια ανιχνευτή, στην οποία είναι δυνατόν να ανιχνευθούν φωτόνια.
- **Collimator height (Ύψος ευθυγραμμιστή):** Το πρόγραμμα επιτρέπει τον ορισμό ενός κωνικού συστήματος ανιχνευτή-collimator. Αυτή η παράμετρος καθορίζει το ύψος του κώνου, που μετράται από το παράθυρο του ανιχνευτή έως το άνοιγμα του collimator κατά μήκος του διανύσματος του παραθύρου του ανιχνευτή.
- **Collimator diameter (Διάμετρος του ανοίγματος του κώνου):** Η βάση του collimator αντιστοιχεί στην ενεργή περιοχή ανίχνευσης.
- **Source-slits distance (απόσταση πηγής-σχισμών):** Το XMI-MSIM ορίζει ένα σύνολο εικονικών σχισμών, σκοπός των οποίων είναι ορίζουν το μέγεθος της δέσμης σε ένα δεδομένο σημείο, βασισμένες στην απόσταση μεταξύ αυτών και της πηγής των ακτίνων-X, καθώς επίσης και στο μέγεθός τους, το οποίο ορίζεται από στην επόμενη παράμετρο. Προτείνεται η απόσταση μεταξύ σχισμών και πηγής να είναι ίδια με την απόσταση μεταξύ δείγματος και πηγής. Με αυτόν τον τρόπο, όταν η δέσμη φτάσει στη στρώμα αναφοράς, θα έχει ακριβώς τις διαστάσεις που ορίζονται από το μέγεθος της σχισμής.
- **Slits size (μέγεθος σχισμών):** Αναφέρεται στις διαστάσεις της δέσμης όταν αυτή φτάνει στο δείγμα. Η παράμετρος αυτή δε λαμβάνεται υπόψη όταν η πηγή είναι γκαουσιανή.

Αυτές οι παράμετροι φαίνονται στην επιλογή *Show geometry help* (Σχήμα 42): εμφανίζεται ένα νέο παράθυρο στο οποίο φαίνεται το προαναφερθέν σύστημα συντεταγμένων. Αιώρηση του κέρσορα πάνω από τις παραμέτρους, φωτίζει με πράσινο τις αντίστοιχες επιλογές στο κύριο παράθυρο του προγράμματος. Το ίδιο συμβαίνει και αντιστρόφως: αν δηλαδή αιωρηθεί ο κέρσορας πάνω από τις επιλογές του κυρίως παραθύρου.

### 3η Ενότητα: Ιονισμός (*Excitation*)

Η ενότητα αυτή καθορίζει τη δέσμη των ακτίνων X που ακτινοβολεί το δείγμα. Το φάσμα ιονισμού μπορεί να απαρτίζεται από έναν αριθμό διακριτών συνιστωσών, καθεμία εκ των οποίων έχει μια οριζοντίως και κατακορύφως πολωμένη ένταση.

Επιπλέον, μπορεί να προστεθεί κι ένα σύνολο συνεχόμενων συνιστωσών διαστήματος, ορισμένων από μία λίστα πυκνοτήτων έντασης, καθεμία εκ των οποίων έχει τις δικές της πολωμένες οριζοντίως και κατακορύφως συνιστώσες. Σε αυτή την περίπτωση, θα πρέπει να εισαχθούν τουλάχιστον δύο πυκνότητες έντασης για να υπάρχει ένα τουλάχιστον διάστημα. Κατά το τρέξιμο της προσομοίωσης, ο κώδικας θα χρησιμοποιήσει τις παραμέτρους *Number of photons per discrete line* (αριθμός φωτονίων ανά διακριτή γραμμή) και *Number of photons per interval* (αριθμός φωτονίων ανά διάστημα) για να υπολογίσει πόσα φωτόνια θα πρέπει να μετρηθούν ανά διακριτή συνιστώσα (*Discrete energies*) και ανά συνιστώσα συνεχόμενου ενεργειακού διαστήματος (*Continuous energies*). Η πρόσθεση, η επεξεργασία και η αφαίρεση συνιστωσών, γίνεται στον τομέα του ιονισμού. Μέσω της επιλογής *Edit* μπορούν να αλλάξουν οι τιμές των παραμέτρων.

Excitation

Discrete energies

Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s)	Vertical intensity (ph/s)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)	Sigma yp (rad)
28	1e+012	1e+009	0	0	0	0

Continuous energies

Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s/keV)	Vertical intensity (ph/s/keV)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)	Sigma yp (rad)
--------------	---------------------------------	-------------------------------	--------------	--------------	----------------	----------------

**Σχήμα 44.** Η ενότητα του Ιονισμού (*Excitation*) στο XMI-MSIM. [20]

Το αναδύομενο παράθυρο που εμφανίζεται από το πλήκτρο *Add* περιέχει τα κατάλληλα πεδία για τον καθορισμό των συνιστωσών [22]:

- **Energy (ενέργεια):** Η ενέργεια αυτού του μέρους του φάσματος διέγερσης. Μετριέται σε keV.
- **Horizontally and Vertically polarized intensities (οριζοντίως και κατακορύφως πολωμένες εντάσεις):** Ο αριθμός φωτονίων που είναι πολωμένα οριζοντίως και κατακορύφως αντίστοιχα. Μια μη πολωμένη δέσμη έχει πανομοιότυπες οριζόντιες και κατακόρυφες εντάσεις (όπως αυτές που παράγονται από λυχνίες ακτίνων X), ενώ οι δέσμες που προέρχονται από σύγχροτρο θα έχουν ελαφρώς κατακόρυφα πολωμένη ένταση.

- **Source size x and y (μέγεθος πηγής x και y):** Αν οι δύο αυτές τιμές είναι μηδενικές, τότε η πηγή θεωρείται σημειακή και η απόκλιση της δέσμης καθορίζεται πλήρως από την απόσταση πηγής-σχισμής και από το μέγεθος της σχισμής, που περιγράφηκαν στον τομέα της γεωμετρίας. Διαφορετικά, η πηγή θεωρείται γκαουσιανή, όπου η αρχική θέση του φωτονίου επιλέγεται σύμφωνα με τη γκαουσιανή κατανομή των πεδίων που ορίζονται από τις x και y, ανάλογα με το μέγεθος που έχει η πηγή σε καθεμία από αυτές.
- **Source divergence x and y (απόκλιση x και y της πηγής):** Αν οι τιμές αυτές είναι μη μηδενικές και ταυτόχρονα η πηγή είναι γκαουσιανή, τότε η απόσταση μεταξύ πηγής και σχισμών γίνεται η πραγματική απόσταση μεταξύ της πηγής και του σημείου εστίασης. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να οριστεί και να εκπεμφθεί από μια γκαουσιανή πηγή, μια συγκλίνουσα δέσμη. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση, θα πρέπει να εξισωθούν οι αποστάσεις δείγματος-πηγής και σχισμών-πηγής.
- **Energy distribution type (τύπος κατανομής ενέργειας):** Μπορεί να προστεθεί για τις διακριτές συνιστώσες, λαμβάνοντας τις τιμές Monochromatic (μονοχρωματική), Gaussian (γκαουσιανή) και Lorentzian (λορενζιανή). Στην πρώτη περίπτωση, θεωρείται δεδομένο ότι η διακριτή ενέργεια είναι καθαρά μονοχρωματική και μόνο η επιλεγμένη ενέργεια θα χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση. Οι άλλες δύο περιπτώσεις αντιστοιχούν στην περίπτωση εξέτασης Γκαουσιανής ή Λορενζιανής κατανομής. Αν ακολουθηθεί κάποια από αυτές τις δύο περιπτώσεις, ο χρήστης χρειάζεται να δώσει την τιμή της τυπικής απόκλισης και την παράμετρο κλίμακας αντίστοιχα.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 45 για τις διακριτές και συνεχόμενες ενέργειες υπάρχουν έξι επιλογές [22]:

- **Add:** Πρόσθεση μιας νέας συνιστώσας
- **Edit:** Επεξεργασία μιας ήδη υπάρχουσας συνιστώσας
- **Remove:** Αφαίρεση συνιστώσας
- **Import:** Εισαγωγή μιας λίστας διακριτών γραμμών ή πυκνοτήτων έντασης συνεχόμενων ενεργειών μέσω ενός αρχείου ASCII. Τα αρχεία αυτά πρέπει να αποτελούνται από δύο, τρεις ή επτά στήλες, με την πρώτη να περιέχει τις ενέργειες, η δεύτερη τη συνολική ένταση (αν υπάρχουν μόνο δύο στήλες), αλλιώς η δεύτερη και η τρίτη θα περιέχουν αντίστοιχα τις οριζόντια και τις κατακόρυφα πολωμένες εντάσεις ή πυκνότητες έντασης. Αν οι στήλες είναι επτά, οι τέσσερις τελευταίες θεωρείται ότι περιέχουν μεγέθη πηγών και αποκλίσεις. Είναι πιθανό μέσω της επιλογής να εξετασθεί μόνο μια συγκεκριμένη γραμμή καθώς και ένας συγκεκριμένος αριθμός γραμμών.
- **Clear:** Διαγραφή όλων των προκαθορισμένων συνιστωσών.
- **Scale:** Πολλαπλασιασμός των εντάσεων ή των πυκνοτήτων με έναν θετικό ακέραιο αριθμό.

**Modify a discrete energy** [X]

Energy (keV)

Horizontally polarized intensity (ph/s)

Vertically polarized intensity (ph/s)

Source size x (cm)

Source size y (cm)

Source divergence x (rad)

Source divergence y (rad)

Energy distribution type

**Modify a continuous energy** [X]

Energy (keV)

Horizontally polarized intensity (ph/s/keV)

Vertically polarized intensity (ph/s/keV)

Source size x (cm)

Source size y (cm)

Source divergence x (rad)

Source divergence y (rad)

**Σχήμα 45.** Παράδειγμα ρυθμίσεων παραμέτρων για διακριτές και συνεχείς ενέργειες από τις επιλογές *Add* ή *Edit*. [20]

#### 4η Ενότητα: Απορροφητές δέσμης και ανίχνευσης (Beam and detection absorbers)

Η ενότητα αυτή καθορίζει τους απορροφητές μεταξύ λυχνίας – δείγματος και δείγματος - ανιχνευτή. Στην πρώτη περίπτωση, μειώνεται η ένταση της εισερχόμενης δέσμης που φτάνει στο δείγμα, ενώ στη δεύτερη μειώνεται η ένταση των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή. Είναι σημαντικό να γίνει αντιληπτό ότι οι απορροφητές χρησιμοποιούνται για να εξασθενούν την ένταση. Δε θεωρούνται ως διαφορετικά μέρη της προσομοίωσης και άρα δε μπορούν να δώσουν γραμμές φθορισμού στο τελικό φάσμα. Η πρόσθεση, η επεξεργασία και η αφαίρεση απορροφητών γίνεται μέσω των επιλογών που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

Beam absorbers

Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
4	C, N, O, Ar	0.001205	10

---

Detection absorbers

Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
4	C, N, O, Ar	0.001205	2.5

**Σχήμα 46.** Επεξεργασία απορροφητών δέσμης (*Beam absorbers*) και ανίχνευσης (*Detection absorbers*). Η προσθήκη και επεξεργασία των απορροφητών επιτυγχάνεται από τις επιλογές *Add* και *Edit*. Η επιλογή *Add* δημιουργεί ένα νέο υλικό. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει προστεθεί η ατμόσφαιρα σαν απορροφητής και στις δύο επιλογές, με πάχη 10 και 2.5 cm. [20]



## 5η Ενότητα: Ρυθμίσεις ανιχνευτή (Detector settings)

Η τελευταία αυτή ενότητα καθορίζει τις ρυθμίσεις του ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά του συστήματα όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

Number of elements	Elements	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thickness (cm)
1	Si	2.33	0.045

Σχήμα 47. Παράδειγμα ρυθμίσεων των παραμέτρων του ανιχνευτή. [20]

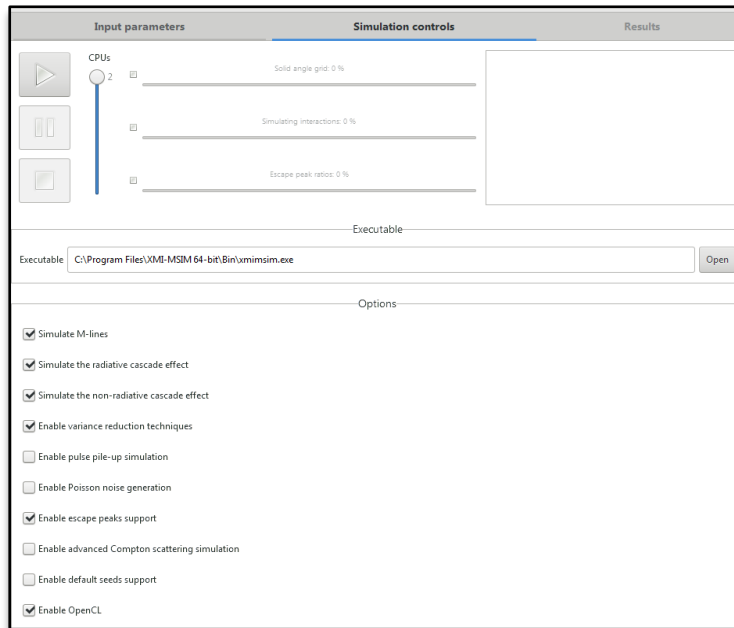
Η ενότητα: Ρυθμίσεις ανιχνευτή, (όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 47) περιέχει 9 κύριες παραμέτρους [22]:

- **Detector type (τύπος ανιχνευτή):** Κάθε ανιχνευτής έχει τη δική του λειτουργία απόκρισης, που μπορεί να επηρεαστεί από διάφορες παραμέτρους ανιχνευτή και ηλεκτρονικών. Το XMI-MSIM παρέχει κάποιες προκαθορισμένες λειτουργίες απόκρισης, οι οποίες λειτουργούν αρκετά καλά για δύο τύπους ανιχνευτών: Si(Li) και ανιχνευτή ολίσθησης Si (SDD). Γενικά, οι χρήστες ενθαρρύνονται να εισάγουν τις δικές τους λειτουργίες ανταπόκρισης ως plug-in και να τις φορτώσουν στο πρόγραμμα μέσω της επιλογής Simulation Options.
- **Number of spectrum channels (αριθμός καναλιών φάσματος):** Ο αριθμός των καναλιών στο παραγόμενο φάσμα.
- **Live time (χρόνος προσομοίωσης):** Ο πραγματικός χρόνος υπολογισμού του προσομοιωμένου πειράματος, που λαμβάνει υπόψη και το νεκρό χρόνο.
- **Detector gain (βήμα ανιχνευτή):** Το ενεργειακό εύρος ανά κανάλι στο σύστημα ανίχνευσης, μετρούμενο σε keV/κανάλι.
- **Detector zero:** Η ενέργεια του πρώτου καναλιού.

- **Detector Fano factor (παράγοντας Fano):** Ο παράγοντας Fano χρησιμοποιείται ως ένα είδος αναλογίας θορύβου προς σήμα και εξαρτάται από το υλικό του ανιχνευτή. Για ανιχνευτή Si η τιμή του είναι περίπου ίση με 0,12 keV.
- **Detector electronic noise (ηλεκτρονικός θόρυβος ανιχνευτή):** Αποτέλεσμα τυχαίων διακυμάνσεων σε θερμικά παραγόμενες διαρροές ρεύματος εντός του ανιχνευτή και στα αρχικά στάδια των μερών του ενισχυτή. Συνεισφέρει στη Γκαουσιανή διεύρυνση.
- **Pulse width (πλάτος παλμού):** Ο απαραίτητος χρόνος που χρειάζεται για να μετρηθεί ένα εισερχόμενο φωτόνιο. Αυτή η τιμή θα χρησιμοποιηθεί μόνο αν το επιτρέπει ο χρήστης στη δεύτερη καρτέλα (Simulation Controls) για τον υπολογισμό των κορυφών επιστοίβασης (Pile Ups).
- **Crystal composition (σύνθεση του κρυστάλλου ανίχνευσης):** Η σύνθεση του κρυστάλλου του ανιχνευτή. Η επιλογή Add δημιουργεί ένα νέο υλικό, με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στην 2η Ενότητα (Σύσταση του στόχου - Composition). Στο παράδειγμα του *Σχήματος 14* έχει δημιουργηθεί ο κρύσταλλος του M1 Mistral, ο οποίος αποτελείται από Si με πάχος 450 μm.

### Έναρξη της προσομοίωσης

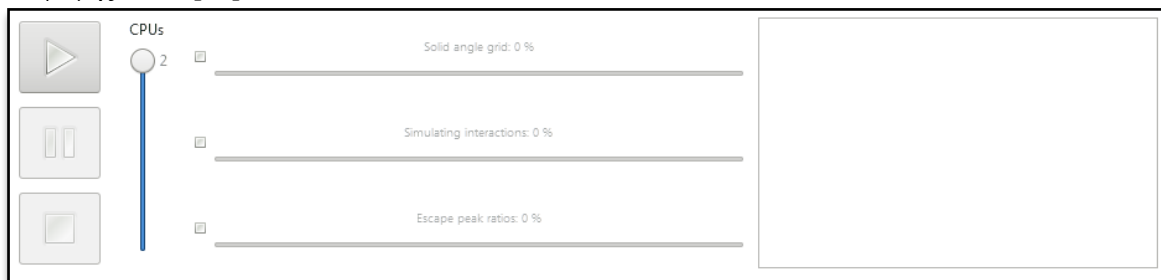
**Simulation Controls:** Όταν ο χρήστης έχει ολοκληρώσει την εισαγωγή των αρχείων εισόδου στην πρώτη καρτέλα, μπορεί στη συνέχεια να προχωρήσει στην εκτέλεση της προσομοίωσης. Για να ξεκινήσει μια προσομοίωση, η καρτέλα των παραμέτρων εισόδου πρέπει να περιέχει μία έγκυρη περιγραφή των αρχείου εισόδου (Input parameters). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με την προετοιμασία ενός νέου αρχείου εισόδου όπως έχει εξηγηθεί παραπάνω, ή ανοίγοντας ένα υπάρχον αρχείο εισόδου, κάνοντας διπλό κλικ σε ένα αρχείο εισόδου (αρχείο xmsi – μπλε εικονίδιο) ή ανοίγοντας το αρχείο εισόδου, xmsi, μέσω της επιλογής Open του XMI-MSIM. Η καρτέλα ελέγχου προσομοίωσης (Simulation controls) παρουσιάζεται παρακάτω:



**Σχήμα 48.** Η δεύτερη καρτέλα ελέγχου της προσομοίωσης (*Simulation controls*) του XMI-MSIM. [20]

### Πίνακας ελέγχου (*Control panel*)

Το επάνω μέρος της καρτέλας περιέχει τον πραγματικό πίνακα ελέγχου που χρησιμοποιείται για να ξεκινήσει, να σταματήσει ή να παύσει την προσομοίωση, καθώς και μία ρύθμιση που επιτρέπει στον χρήστη να επιλέξει τον αριθμό των πυρήνων του επεξεργαστή που θα χρησιμοποιηθούν από την προσομοίωση. Στα δεξιά του πίνακα ελέγχου, υπάρχουν τρεις γραμμές προόδου που δείχνουν διαφορετικά στάδια του προγράμματος Monte-Carlo: ο υπολογισμός του πλέγματος στερεάς γωνίας (*Solid angle grid*) για τη μείωση της διακύμανσης, την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων φωτονίων-υλικού (*Simulating interactions*) και τον υπολογισμό των λόγων κορυφής διαφυγής (*Escape peak ratios*).



**Σχήμα 49.** Ο πίνακας ελέγχου της καρτέλας *Simulation controls* του XMI-MSIM[20]

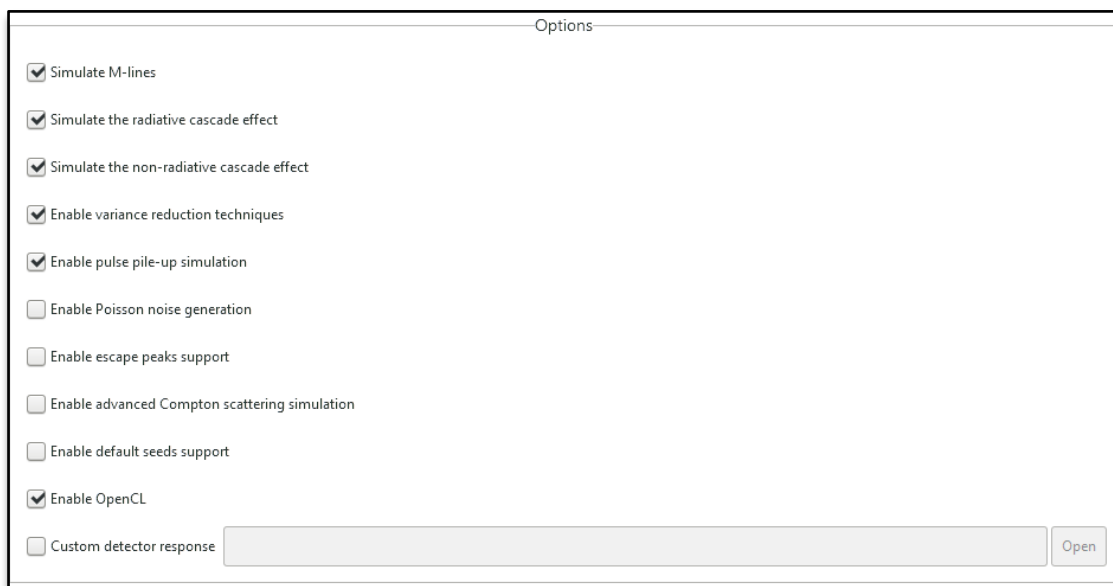
### Επιλογές (*Options*)

Αυτή η ενότητα ακολουθείται από πολλές επιλογές που αλλάζουν τη συμπεριφορά του

του προγράμματος Monte-Carlo:

- **Simulate M-lines (Προσομοίωση M μεταβάσεις):** Εάν απενεργοποιηθεί, τότε ο κώδικας θα αγνοήσει τις M μεταβάσεις που μπορεί να παράγονται με βάση τη στοιχειακή σύνθεση του δείγματος. Σε μια τέτοια περίπτωση, ο κώδικας πιθανότατα θα τρέξει γρηγορότερα. Συστήνεται η επιλογή αυτή να είναι ενεργοποιημένη.
- **Simulate the radiative and non-radiative cascade effect (Προσομοίωση φωτονικού και μη φωτονικού φαινομένου χιονοστοιβάδος):** Το συγκεκριμένο φαινόμενο αποτελείται από δύο συνιστώσες, φωτονικής αποδιέγερσης και μη φωτονικής αποδιέγερσης. Αν και αυτές συμβαίνουν πάντα ταυτόχρονα στην πραγματικότητα, ο κώδικας επιτρέπει την απενεργοποίηση ενός ή και των δύο. Αυτό θα μπορούσε να είναι ενδιαφέρον σε όσους θέλουν να ερευνήσουν τη συμβολή και των δύο συνιστωσών. Διαφορετικά, συνιστάται οι 2 επιλογές να είναι ενεργοποιημένες.
- **Enable variance reduction techniques (Ενεργοποίηση τεχνικών μείωσης διακύμανσης):** η απενεργοποίηση αυτής της επιλογής θα ενεργοποιήσει τη μέθοδο «brute-force», απενεργοποιώντας όλες τις τεχνικές μείωσης της διακύμανσης, μειώνοντας έτσι σημαντικά την ακρίβεια του εκτιμώμενου φάσματος και εντάσεις των φασματικών γραμμών για δεδομένο αριθμό φωτονίων ανά διακριτή γραμμή. Αυτή η μειωμένη ακρίβεια μπορεί να βελτιωθεί με μεγάλη αύξηση του αριθμού των φωτονίων ανά διακριτή γραμμή, αλλά αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο χρόνο εκτέλεσης του προγράμματος Monte-Carlo.
- **Enable pulse pile-up simulation (Ενεργοποίηση προσομοίωσης κορυφών επιστοίβασης):** αυτή η επιλογή ενεργοποιεί την προσομοίωση των κορυφών επιστοίβασης. Οι κορυφές επιστοίβασης συμβαίνουν όταν δύο φωτόνια εισέλθουν στον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή. Τα δύο αυτά φωτόνια θα παράγουν το καθένα τον αντίστοιχο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά ανιχνεύονται σαν ένα ενιαίο πλήθος ηλεκτρονίων. Με αυτό τον τρόπο η ενέργεια που θα ανιχνευτεί θα είναι το άθροισμα των δύο αρχικών ενεργειών. Το μέγεθος αυτής της παραμέτρου μπορεί να ελεγχθεί μέσω της παραμέτρου *Pulse width* της  $5^{ns}$  ενότητας (Ρυθμίσεις ανιχνευτή).
- **Enable Poisson noise generation (Ενεργοποίηση δημιουργίας θορύβου Poisson):** η ενεργοποίηση αυτής της λειτουργίας θα προσθέσει θόρυβο σύμφωνα με μια κατανομή Poisson στα φάσματα συνέλιξης.
- **Enable escape peaks support (Ενεργοποίηση κορυφών διαφυγής):** η επιλογή αυτή ενεργοποιεί την υποστήριξη των κορυφών διαφυγής στη λειτουργία απόκρισης του ανιχνευτή.
- **Enable advanced Compton scattering simulation (Ενεργοποίηση προηγμένης προσομοίωσης σκέδασης Compton):** αυτή η επιλογή ενεργοποιεί έναν εναλλακτικό αλγόριθμο για την προσομοίωση των σκεδάσεων Compton με βάση το έργο των Fernandez και Scot, το οποίο λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι δεν έχουν όλα τα τροχιακά πλήρη πληθυσμό ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε πιο ακριβή προσομοίωση. Το μειονέκτημα αυτής της επιλογής είναι ότι είναι πιο αργή από την προεπιλεγμένη εφαρμογή.

- **Enable default seeds support (Ενεργοποίηση προεπιλεγμένης γέννησης τυχαίων αριθμών):** αντί της χρησιμοποίησης τυχαίων επιλεγμένων γεννητριών αριθμών, χρησιμοποιούνται προεπιλεγμένες τιμές. Αυτή η επιλογή δεν συνίσταται.
- **Enable OpenCL (Ενεργοποίηση του OpenCL):**χρησιμοποίηση της κάρτας γραφικών του Η/Υ για ταχύτερη προσομοίωση.
- **Custom detector response (Απόκριση προσαρμοσμένου ανιχνευτή):** μέσω αυτής της επιλογής, φορτώνεται μια προσθήκη (plug-in) που εξάγει μια ρουτίνα που θα αντικαταστήσει τις προεπιλεγμένες λειτουργίες απόκρισης ανιχνευτή του XMI-MSIM.



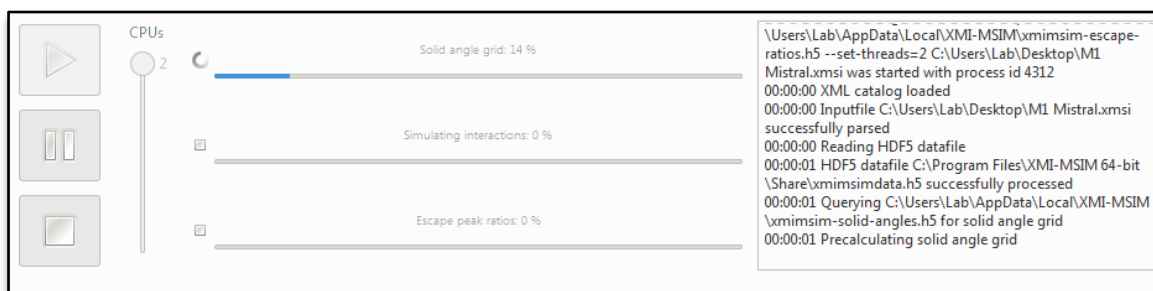
*Σχήμα 50. Οι επιλογές της ενότητας Options στην καρτέλα Simulation controls. [20]*

### Εξαγωγή αποτελεσμάτων

Export results: Η καρτέλα ολοκληρώνονται με μια ενότητα που επιτρέπει στο χρήστη να διαμορφώσει την έξοδο του προγράμματος Monte-Carlo σε διάφορες μορφές αρχείου, επιπλέον της προεπιλεγμένης μορφής αρχείου XMSO. Οι μορφές αρχείου που υποστηρίζονται είναι αρχεία .spe, .svg, .csv και .html.



*Σχήμα 51. Επιλογές εξαγωγής αποτελεσμάτων (export results). [20]*



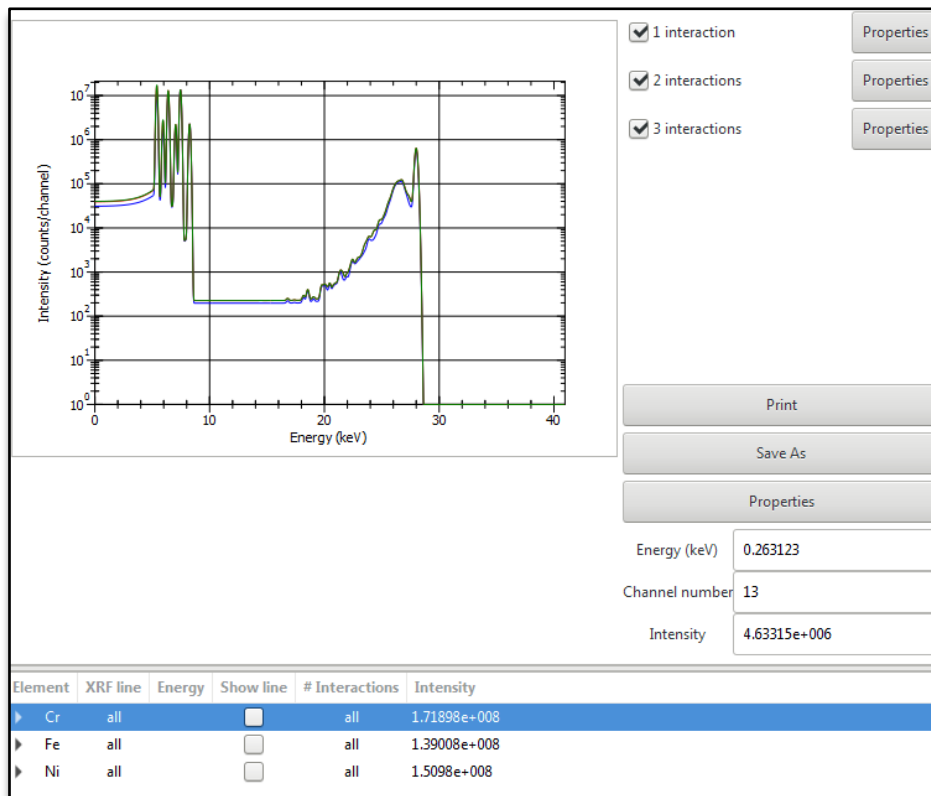
**Σχήμα 52.** Εκτέλεση της προσομοίωσης. Όταν όλες οι απαιτούμενες επιλογές έχουν ρυθμιστεί σωστά, η προσομοίωση μπορεί να ξεκινήσει κάνοντας κλικ στο κουμπί Αναπαραγωγή. Μετά από αυτό, παρατηρείται μεγάλη παραγωγή πληροφορίας που φαίνεται στο παράθυρο καταγραφής δεξιά, καθώς και κάποια δραστηριότητα στις γραμμές προόδου. [20]

### **Απεικόνιση των αποτελεσμάτων (Visualizing the results)**

Η τρίτη και τελευταία βασική καρτέλα του προγράμματος προσομοίωσης XMI. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποθηκεύονται σε ένα αρχείο *.xmso* (κόκκινο λογότυπο). Τα αρχεία αυτά ανοίγονται απευθείας με διπλό κλικ. Εναλλακτικά, τα αρχεία αυτά φορτώνονται από το XMI-MSIM κάνοντας κλικ στο κουμπί *Open* και, στη συνέχεια, ρυθμίζοντας το φίλτρο τύπου αρχείου σε αρχεία εξόδου (*output*) του XMI-MSIM.

### **Γραφική παράσταση (Plot Canvas)**

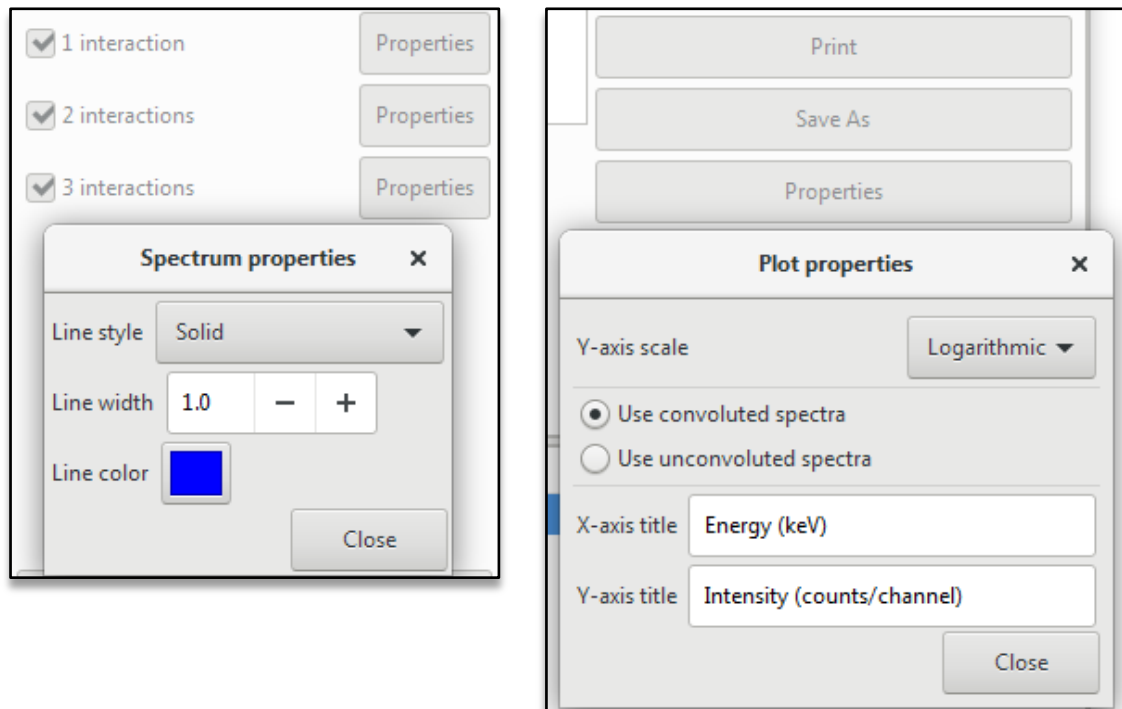
Εάν η προσομοίωση εκτελέστηκε σωστά και σύμφωνα με το αρχείο εισόδου που εξηγήθηκε παραπάνω, θα πρέπει να υπάρχει ένα αποτέλεσμα ανάλογο με αυτό του επόμενου σχήματος.



**Σχήμα 53.** Αποτελέσματα προσομοίωσης με το XMI. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρατηρούνται οι κορυφές των στοιχείων Cr, Fe και Ni καθώς και οι εντάσεις στο κάτω μέρος της καρτέλας. [20]

Η γραφική παράσταση εμφανίζει από προεπιλογή τα διαφορετικά φάσματα που λαμβάνονται μετά από έναν αυξανόμενο αριθμό αλληλεπιδράσεων. Τα μεμονωμένα φάσματα μπορεί να είναι κρυμμένα και να εμφανίζονται πατώντας τα κουτάκια στα δεξιά του παραθύρου σχεδίασης.

Οι ιδιότητές ενός φάσματος μπορούν να τροποποιηθούν κάνοντας κλικ στο κουμπί *Properties* (Interaction properties – πάνω δεξιά), το οποίο εκκινεί ένα παράθυρο διαλόγου που επιτρέπει στο χρήστη να αλλάξει το πλάτος γραμμής, τον τύπο γραμμής και το χρώμα γραμμής του φάσματος. Το δεύτερο κουμπί *Properties* (κάτω δεξιά), ανοίγει ένα παράθυρο διαλόγου με την επιλογή εναλλαγής μεταξύ γραμμικής και λογαριθμικής απεικόνισης των φασμάτων, καθώς και την επιλογή της αλλαγής των τίτλων των αξόνων.



**Σχήμα 54.** Οι δύο επιλογές ιδιοτήτων (*Properties*) για την απεικόνιση του φάσματος στην 3<sup>η</sup> καρτέλα, της περιγραφής των αποτελεσμάτων. [20]

### *Εντάσεις των φασματικών γραμμών (Net-line intensities)*

Το κάτω μέρος της καρτέλας περιέχει μια λίστα όλων των εντάσεων όλων των γραμμών φθορισμού ακτίνων X όλων των στοιχείων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Κάνοντας κλικ στα βέλη στην αριστερή πλευρά της λίστας, είναι δυνατό να επεκταθούν τμήματα που ανήκουν σε ένα συγκεκριμένο στοιχείο, φασματική γραμμή και αριθμό αλληλεπίδρασης, αποκαλύπτοντας έτσι τις μεμονωμένες συνεισφορές σε μια συγκεκριμένη ένταση. Οι γραμμές μπορούν να εμφανιστούν στη γραφική παράσταση κάνοντας κλικ στο κενό εικονίδιο για την κατάλληλη γραμμή ή στοιχείο.



Element	XRF line	Energy	Show line	# Interactions	Intensity
▼ Cr	all		<input type="checkbox"/>	all	1.71898e+008
▶	KL2	5.4055	<input type="checkbox"/>	all	4.96968e+007
▼	KL3	5.4147	<input checked="" type="checkbox"/>	all	9.80083e+007
				1	6.21371e+007
				2	3.17921e+007
				3	4.07909e+006
▶	KM2	5.9467	<input type="checkbox"/>	all	8.11314e+006
▶	KM3	5.9467	<input type="checkbox"/>	all	1.60798e+007
▼ Fe	all		<input type="checkbox"/>	all	1.39008e+008
▶	KL2	6.3909	<input type="checkbox"/>	all	3.99898e+007
▶	KL3	6.4039	<input type="checkbox"/>	all	7.8713e+007
▶	KM2	7.058	<input type="checkbox"/>	all	6.83682e+006
▼	KM3	7.058	<input checked="" type="checkbox"/>	all	1.34679e+007
				1	1.09502e+007
				2	2.47558e+006
				3	42184
▼ Ni	all		<input type="checkbox"/>	all	1.5098e+008
▶	KL2	7.4609	<input type="checkbox"/>	all	4.33878e+007

**Σχήμα 55.** Επιλογή των γραμμών φθορισμού και εμφάνιση του αριθμού αλληλεπιδράσεων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα για το κράμα CrFeNi μπορούμε να παρατηρήσουμε τις εντάσεις όλων των κορυφών των στοιχείων που διέπουν το κράμα, καθώς και τη συνεισφορά του αριθμού αλληλεπιδράσεων στη παραγωγή του φάσματος.

### Εκτύπωση και εξαγωγή της γραφικής παράστασης

Η γραφική παράσταση μπορεί να εκτυπωθεί και να εξαχθεί σε διάφορους τύπους αρχείων χρησιμοποιώντας τα κουμπιά *Print* και *Save as* στα δεξιά του παραθύρου. Υποστηριζόμενοι τύποι αρχείων είναι PNG, EPS και PDF.

### Πηγή ακτινοβολίας ακτίνων-X

Στην ενότητα του ιονισμού της 1ης καρτέλας (*Excitation*), δείξαμε πώς μπορούμε να εισαγάγουμε τα απαραίτητα συστατικά του φάσματος διέγερσης ακτίνων X, μέσω ενός αριθμού διακεκριμένων και συνεχών ενεργειών. Το XMI-MSIM προσπαθεί να διευκολύνει τη διαδικασία καθορισμού του φάσματος διέγερσης μέσω ενός παραθύρου διαλόγου για τις πηγές ακτίνων X, οι οποίες μπορούν να

χρησιμοποιηθούν κάνοντας κλικ στο αντίστοιχο κουμπί (με το σύμβολο προειδοποίησης ακτινοβολίας) στη γραμμή εργαλείων όπως παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα.

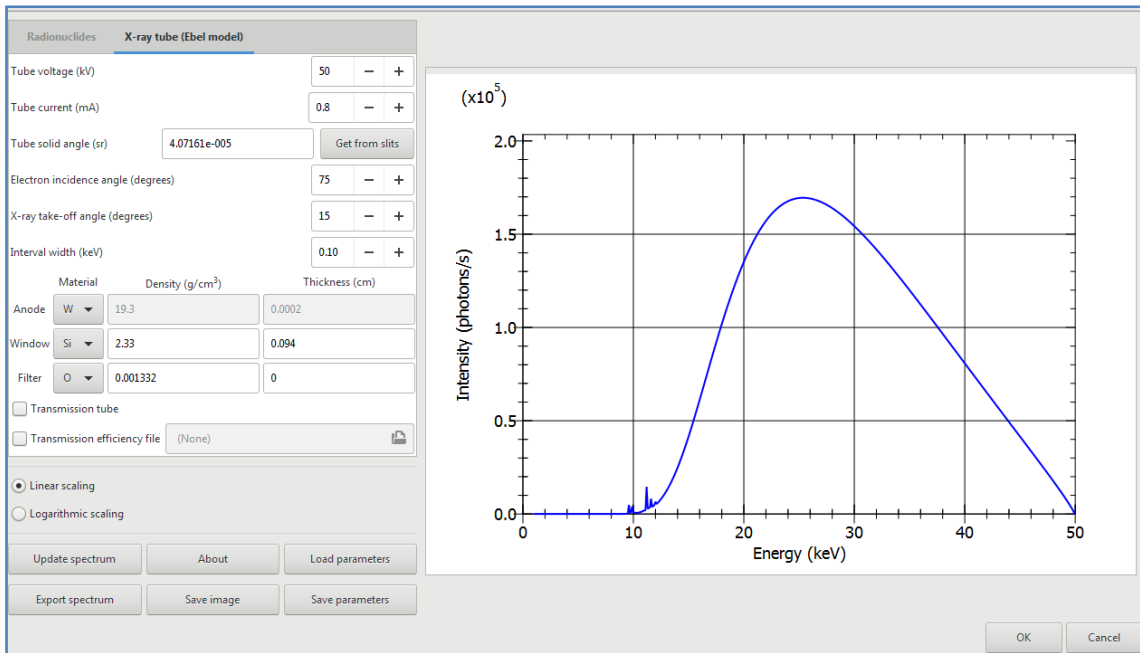


*Σχήμα 56. Τοποθεσία του εικονιδίου για τη ρύθμιση της πηγής των ακτίνων X. [20]*

Μπορούν να οριστούν δύο τύποι πηγών: λυχνίες ακτίνων X (*Xray tube (Ebel model)*) και ραδιενεργός πηγή (*Radionuclides*). Η εναλλαγή μεταξύ των δύο τύπων μπορεί να επιτευχθεί εύκολα κάνοντας κλικ στην καρτέλα της αρεσκείας στο παράθυρο διαλόγου.

### *Δημιουργία φάσματος λυχνίας ακτίνων-X*

Σε πολλές περιπτώσεις, κάποιος μπορεί να θέλει να εκτελέσει πειράματα με ακτίνες X χρησιμοποιώντας μια λυχνία ακτίνων X ως πηγή, η οποία αντιστοιχεί σε συνδυασμό διακεκριμένων ενεργειών (των φασματικών γραμμών φθορισμού του στοιχείου της ανόδου) και συνεχών ενεργειών (το φάσμα πεδήσεως *Bremsstrahlung* που παράγεται μέσω αλληλεπιδράσεων πυρήνα - ηλεκτρονίων). Τέτοια φάσματα ιονισμού είναι αρκετά δύσκολο να αποκτηθούν πειραματικά, και αντ' αυτού, βασιζόμαστε αρκετά συχνά σε θεωρητικούς υπολογισμούς για να επιτευχθεί η προσέγγιση του φάσματος. Ένα δημοφιλές μοντέλο είναι εκείνο που προέκυψε από τον *Horst Ebel* [19]. Το παράθυρο διαλόγου της λυχνίας των ακτίνων X δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 57.** Το παράθυρο διαλόγου για τη δημιουργία του μοντέλου της λυχνίας των ακτίνων X (Ebel model). Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει δημιουργηθεί το μοντέλο της λυχνίας του φασματοσκοπίου MI Mistral. Οι παράμετροι που διέπουν το συγκεκριμένο μοντέλο εξηγούνται αναλυτικά παρακάτω.

Η μεταβολή των παραμέτρων σε τιμές κατάλληλες για τη λυχνία ακτίνων-X που ο χρήστης θέλει να προσομοιώσει, θα δημιουργήσουν ένα κατά προσέγγιση μοντέλο για το φάσμα διέγερσης των ακτίνων X. Μπορούν να τροποποιηθούν οι ακόλουθες παράμετροι [20]:

- **Tube voltage (τάση της λυχνίας):** η τάση σε kV στην οποία λειτουργεί η λυχνία των ακτίνων X. Αυτή η παράμετρος θα καθορίσει την έκταση της συμβολής του συνεχούς φάσματος (Bremsstrahlung) και μέσω αυτού, θα οριστούν ποιες φασματικές γραμμές φθορισμού (διακριτές ενέργειες) θα υπάρχουν στο φάσμα της λυχνίας.
- **Tube current (ρεύμα της λυχνίας):** το ρεύμα σε mA στο οποίο λειτουργεί η λυχνία των ακτίνων X. Η τιμή αυτή είναι άμεσα ανάλογη ως προς την ένταση των συστατικών του φάσματος.
- **Tube solid angle (στερεά γωνία λυχνίας):** η στερεά γωνία σε sr (στερακτίνα) υπό την οποία η δέσμη πηγάζει από τη λυχνία των ακτίνων X. Η προεπιλεγμένη τιμή εδώ καθορίζεται από την απόσταση δείγματος-πηγής (*Sample - source distance*) και το μέγεθος σχισμών (*Slits size*), που λαμβάνεται από την ενότητα της γεωμετρίας της 1ης καρτέλας. Εάν η γεωμετρία έχει οριστεί σωστά, τότε, απ' το κουμπί [*Get from Slits*] λαμβάνεται η τιμή της στερεάς γωνία αυτόματα.
- **Electron incidence angle and X-ray tube take-off angle (γωνία πρόσπτωσης ηλεκτρονίων και γωνία εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας):** οι γεωμετρικές παράμετροι της λυχνίας των ακτίνων X.

- **Interval width (εύρος διαστήματος):** το ενεργειακό εύρος των διαστημάτων συνεχούς ενέργειας της ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung). Η μείωση αυτής της τιμής θα οδηγήσει σε καλύτερη προσομοίωση, αλλά θα αυξήσει τον υπολογιστικό χρόνο.
- **Anode (άνοδος):** Το υλικό από το οποίο αποτελείται η άνοδος της λυχνίας. Η πυκνότητα και το πάχος γίνονται ευαίσθητα όταν ενεργοποιείται η επιλογή [*Transmission tube*].
- **Window and Filter (Παράθυρο και φίλτρο):** φίλτρα της λυχνίας. Η ρύθμιση του πάχους ή / και της πυκνότητας στο μηδέν, αγνοεί αυτές τις παραμέτρους.
- **Transmission tube (λυχνία διέλευσης):** η ενεργοποίηση αυτής της επιλογής, τοποθετεί αποτελεσματικά το παράθυρο εξόδου-λυχνίας στην αντίθετη πλευρά της ανόδου σε σχέση με την κάθοδο, λειτουργώντας έτσι σε λειτουργία διέλευσης.

Αφού προσαρμοστούν οι απαιτούμενες παράμετροι της επιλεγμένης πηγής, επιλέγοντας στην επιλογή *Update spectrum*, εμφανίζεται ένα νέο φάσμα ιονισμού στο παράθυρο της γραφικής παράστασης. Χρησιμοποιώντας την επιλογή *Export spectrum*, είναι δυνατό να αποθηκευθεί το παραγόμενο φάσμα σε ένα αρχείο ASCII, ενώ η επιλογή *Save image* θα επιτρέψει στο χρήστη να αποθηκεύσει τη γραφική παράσταση σε αρχείο εικόνας. Κάνοντας κλικ στην επιλογή *About* εμφανίζονται ορισμένες πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του μοντέλου ή του συνόλου δεδομένων.

Με το κουμπί *OK*, το παράθυρο της προσομοίωσης της λυχνίας κλείνει, ενώ αντικαθίσταται στα περιεχόμενα της ενότητας *Excitation* της 1<sup>ης</sup> καρτέλας με το νέο φάσμα που δημιουργήθηκε όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.

Excitation					
Discrete energies					
Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s)	Vertical intensity (ph/s)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)
7.3872	0.0109175	0.0109175	0	0	0
7.6319	0.000585556	0.000585556	0	0	0
7.9258	0.00301062	0.00301062	0	0	0
8.3352	5.38673	5.38673	0	0	0
8.3976	62.7981	62.7981	0	0	0
8.7244	3.09204	3.09204	0	0	0
8.9691	0.000211556	0.000211556	0	0	0
9.263	0.635674	0.635674	0	0	0
9.2802	0.000861603	0.000861603	0	0	0
9.5249	146.129	146.129	0	0	0

Continuous energies					
Energy (keV)	Horizontal intensity (ph/s/keV)	Vertical intensity (ph/s/keV)	Sigma x (cm)	Sigma y (cm)	Sigma xp (rad)
1	5.80898e-126	5.80898e-126	0	0	0
1.1	6.55905e-098	6.55905e-098	0	0	0
1.2	2.22204e-077	2.22204e-077	0	0	0
1.3	5.36081e-062	5.36081e-062	0	0	0
1.4	3.17313e-050	3.17313e-050	0	0	0
1.5	4.66715e-041	4.66715e-041	0	0	0
1.6	8.4132e-034	8.4132e-034	0	0	0
1.7	5.53546e-028	5.53546e-028	0	0	0
1.8	2.23578e-303	2.23578e-303	0	0	0
1.9	2.22679e-276	2.22679e-276	0	0	0

**Σχήμα 58.** Η προσθήκη των διακριτών και συνεχών ενεργειών στην ενότητα *Excitation* για τη μοντελοποίηση της λυχνίας των ακτίνων X στο πρόγραμμα XMI-MSIM, όπως εξηγήθηκε παραπάνω.

### Ομαδοποιημένες προσομοιώσεις

Batch simulations: Το πρόγραμμα XMI επιτρέπει τη δυνατότητα εκτέλεσης ομαδοποιημένων προσομοιώσεων. Η ενεργοποίηση αυτής της λειτουργίας επιτυγχάνεται επιλέγοντας το κουμπί [*Batch mode*]στη γραμμή εργαλείων όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.

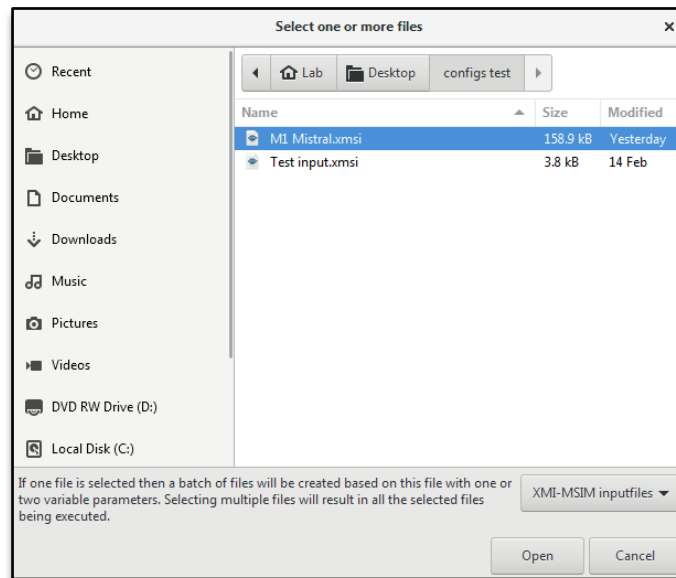


**Σχήμα 59.** Τοποθεσία του εικονιδίου για ομαδοποιημένες προσομοιώσεις, [*Batch mode*]. [20]

Αυτό θα δημιουργήσει ένα νέο παράθυρο διαλόγου επιλογής αρχείων όπως φαίνεται στο παρακάτω στιγμιότυπο στο οποίο ο χρήστης, μπορεί να επιλέξει ένα ή περισσότερα αρχεία *input (xmsi)* για την ομαδοποιημένη προσομοίωση που θέλει να πραγματοποιήσει.

## Ομαδοποιημένες προσομοιώσεις: προσομοίωση αρχείων εισόδου

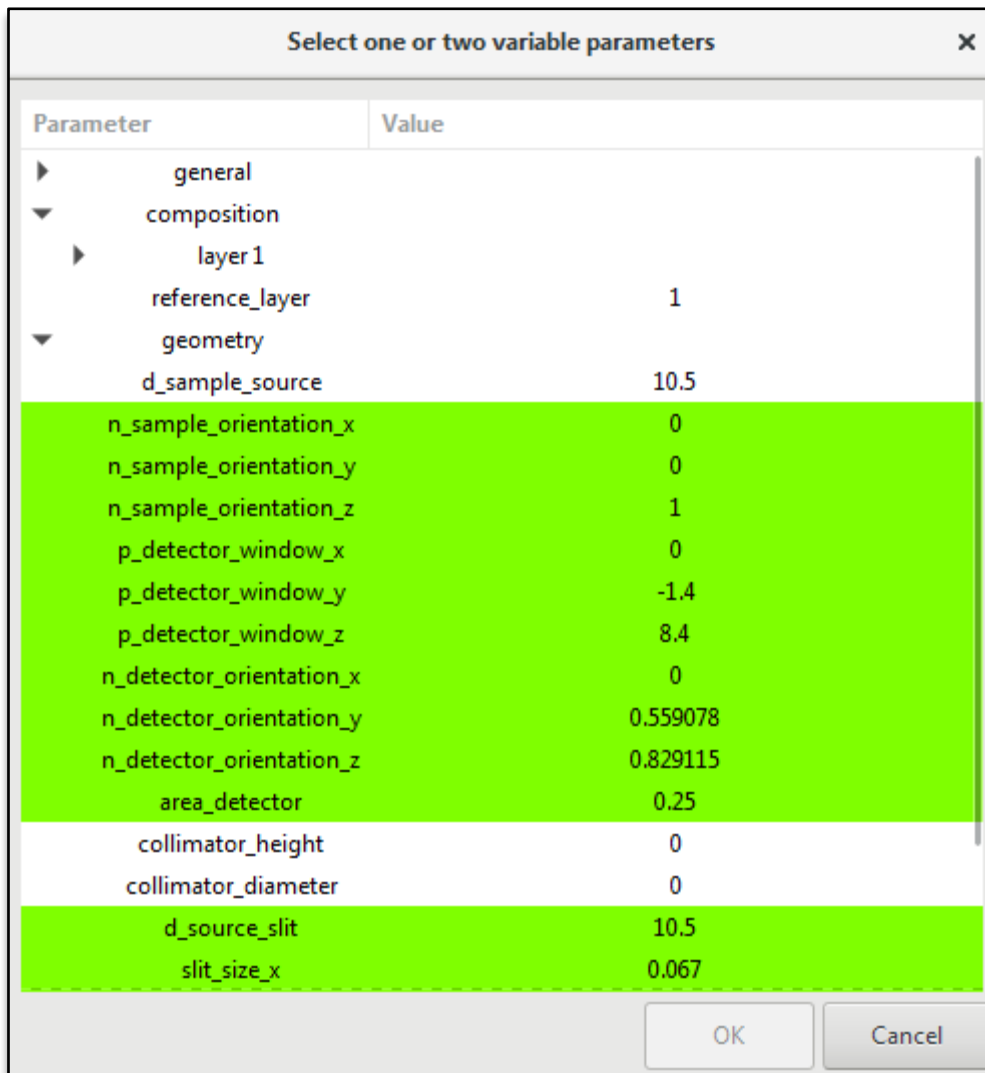
Εάν ο χρήστης έχει επιλέξει πολλά αρχεία, τότε αυτά τα αρχεία θα χρησιμοποιηθούν ως αρχεία εισόδου για ένα γύρο διαδοχικών προσομοιώσεων. Μετά την επιλογή του αρχείου, ο χρήστης θα παρουσιαστεί με ένα παράθυρο διαλόγου που θα περιέχει μια ερώτηση σχετικά με το εάν οι επιλογές πρέπει να ρυθμιστούν ξεχωριστά για κάθε αρχείο εισόδου.



**Σχήμα 60.** Επιλογή ενός ή περισσότερων αρχείων για την ομαδοποιημένη προσομοίωση.

Οι επιλογές αφορούν τις ίδιες επιλογές που αναφέρθηκαν στον πίνακα ελέγχου της 2<sup>ης</sup> καρτέλας *Simulation controls*. Μετά τη ρύθμιση των επιλογών, θα καταλήξουμε στο παράθυρο ελέγχου της ομαδοποιημένης προσομοίωσης.

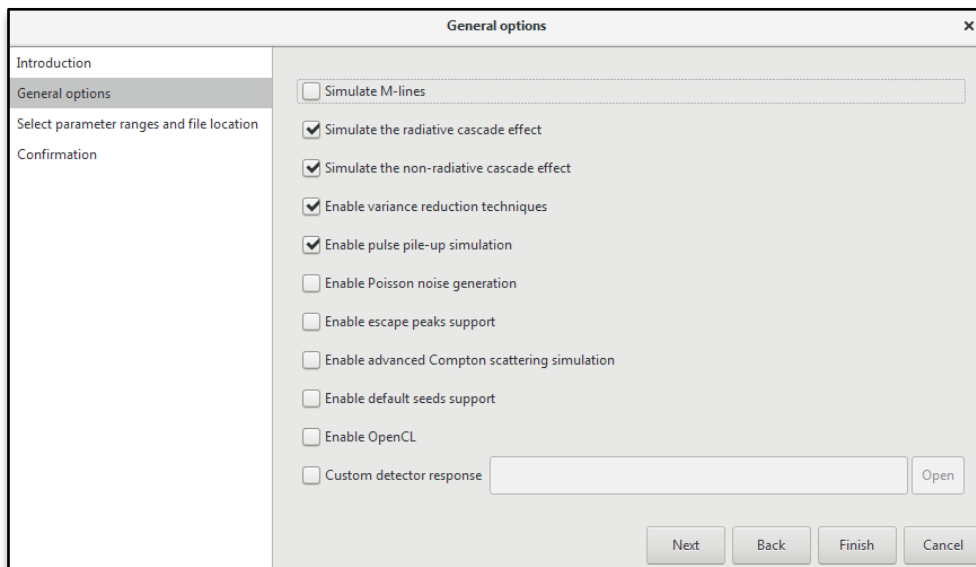
Όταν ο χρήστης επιλέξει το αρχείο που θέλει να πραγματοποιηθεί η ομαδοποιημένη προσομοίωση, ένα νέο αναδυόμενο παράθυρο ανοίγει, με όλες τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν στην 1<sup>η</sup> καρτέλα των αρχείων εισόδου, το οποίο παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα. Μία ή δύο σχετικές παράμετροι μπορούν να επιλεγούν για την ομαδοποιημένη προσομοίωση.



*Σχήμα 61. Παράμετροι ομαδοποιημένης προσομοίωσης. Ο χρήστης μπορεί να επιλέξει μία ή και δύο σχετικές παραμέτρους για την ομαδοποιημένη προσομοίωση.*

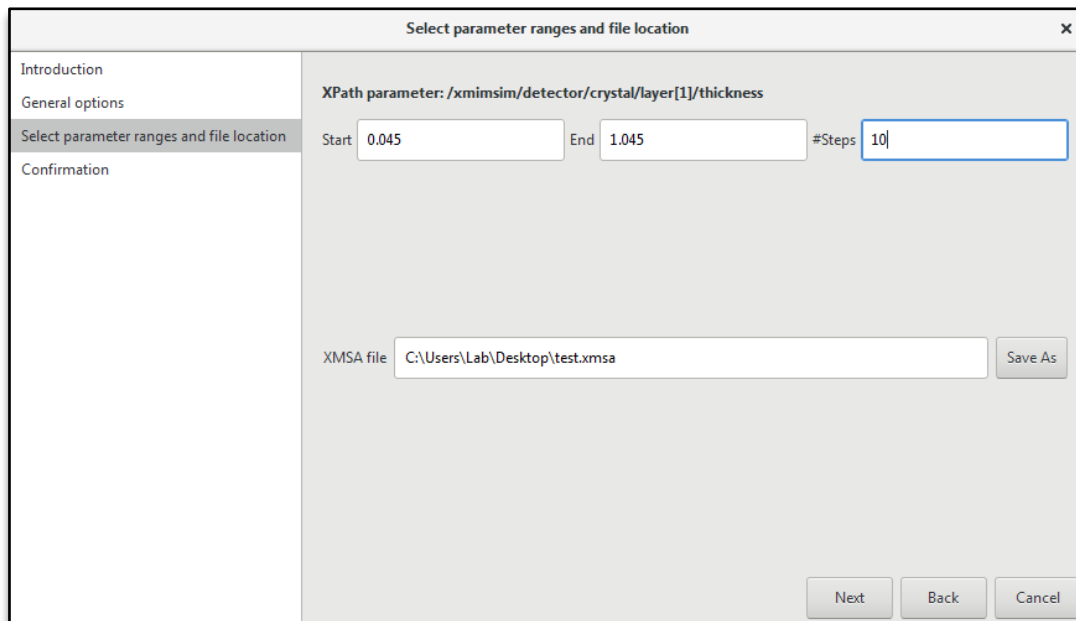
Πιο συγκεκριμένα, μετά την επέκταση των διαφορετικών στοιχείων της αναδυόμενης μορφής που αντιπροσωπεύουν τα αρχικά περιεχόμενα του αρχείου εισόδου, θα εμφανιστούν σειρές οι οποίες έχουν πράσινο χρώμα. Μόνο οι επιλογές που φωτίζονται είναι επιλέξιμες ως μεταβλητές παράμετροι. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μέσα σε ένα στρώμα (*layer*), μπορεί κανείς να επιλέξει μόνο το βάρος του κλάσματος ενός στοιχείου αν υπάρχουν τουλάχιστον δύο διαθέσιμα στοιχεία. Αυτό είναι απαραίτητο επειδή σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή, το άθροισμα των κλασμάτων βάρους πρέπει να είναι ίσο με 100% μετά από ανακατάταξη. Εάν δύο κλάσματα βάρους μέσα στο ίδιο στρώμα πρέπει να διαφοροποιηθούν, πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστον τρία στοιχεία σε αυτό το στρώμα για τον ίδιο λόγο.

Κάνοντας κλικ στην επιλογή *OK* αφού επιλεγθούν οι απαιτούμενες παράμετροι, θα εμφανιστεί ένας οδηγός που θα καθοδηγήσει τους χρήστες μέσω της ρύθμισης των άλλων παραμέτρων που απαιτούνται για την εκκίνηση προσομοίωσης. Μετά την εισαγωγή, παρουσιάζεται μια σελίδα που περιέχει τις γενικές επιλογές [*General Options*], όπως φαίνεται στον πίνακα ελέγχου της 2<sup>ης</sup> καρτέλας. Η επόμενη σελίδα περιέχει τις πληροφορίες που είναι απαραίτητες για τον καθορισμό του εύρους και του αριθμού των βημάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των τιμών των παραμέτρων στα διάφορα αρχεία εισόδου που θα παραχθούν και αργότερα θα προσομοιωθούν. Αυτές οι πληροφορίες φαίνονται με έντονους χαρακτήρες *Start*, *End* και *#Steps*. Αυτή η σελίδα περιέχει επίσης ένα κουμπί αποθήκευσης [*Save as*], που θα ξεκινήσει ένα παράθυρο επιλογής αρχείων, το οποίο θα ζητήσει από τον χρήστη να καθορίσει το αρχείο XMI-MSIM που τελικά θα παραχθεί και θα περιέχει όλα τα αποτελέσματα από την προσομοίωση. Το αρχείο θα έχει μορφή *xmsa* (εικονίδιο με μορφή γραφικών ενός κουτιού). Στα επόμενα δύο σχήματα παρουσιάζονται οι δύο σελίδες του οδηγού που αναφέρθηκαν παραπάνω.



**Σχήμα 62.** Γενικές επιλογές του οδηγού ομαδοποιημένων προσομοιώσεων. Οι επιλογές αυτές είναι οι ίδιες που αναφέρθηκαν για τη 2<sup>η</sup> καρτέλα *Simulation controls*.

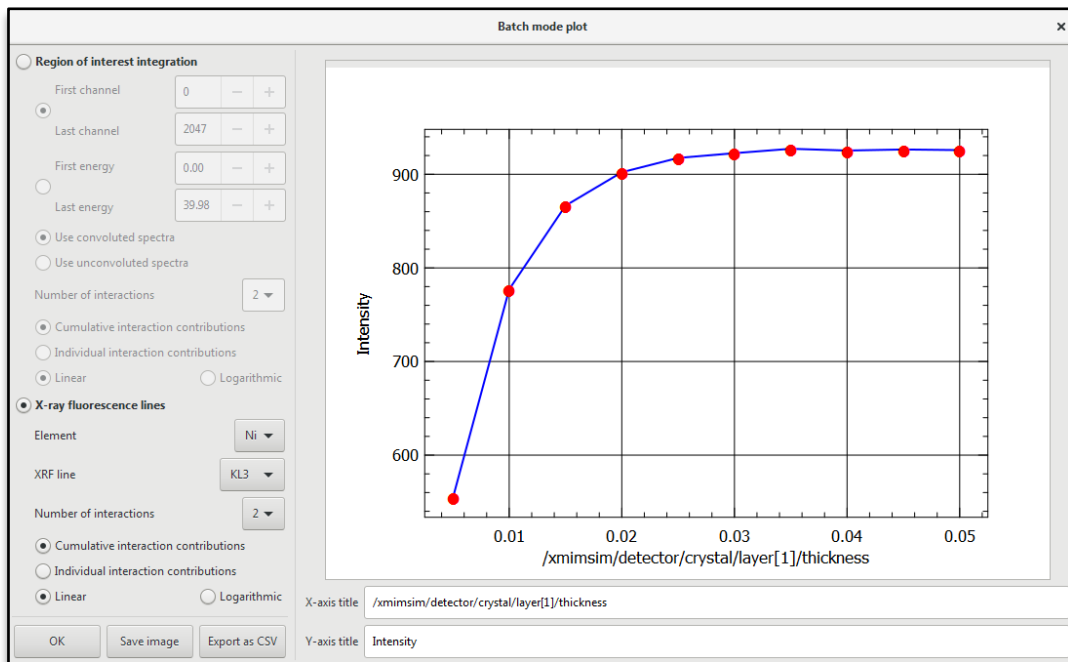




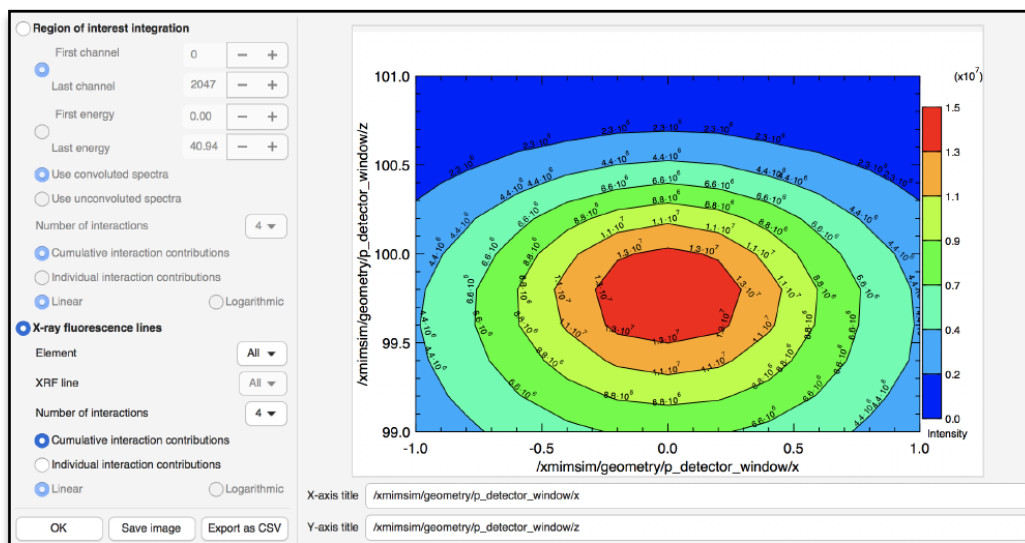
**Σχήμα 63.** Καθορισμός του εύρους και του αριθμού των βημάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της παραμέτρου. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα οι αριθμοί που βρίσκονται στα κουτιά [Start], [End] και [#Steps] αφορούν πάχος ανιχνευτή σε cm.

Μετά την επιβεβαίωση των εισαγόμενων τιμών, θα εμφανιστεί ένα παράθυρο ελέγχου παρτίδας προσομοίωσης, όπως ήδη περιγράφηκε και παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Κάνοντας κλικ στο κουμπί *Play* θα ξεκινήσει το παράθυρο προσομοίωσης. Αφού ολοκληρωθούν όλες οι προσομοιώσεις, κάνοντας κλικ στο κουμπί *Ok* θα εμφανιστεί ένα νέο παράθυρο ανάλυσης αποτελεσμάτων της ομαδοποιημένης προσομοίωσης.

Σε αυτό το παράθυρο μπορεί κανείς να αναλύσει τα αποτελέσματα της ομαδοποιημένης προσομοίωσης επιλέγοντας συγκεκριμένα στοιχεία, φασματικές γραμμές, περιοχές ενδιαφέροντος κλπ για ατομικές ή σωρευτικές συνεισφορές αλληλεπίδρασης. Επίσης, είναι δυνατό να αποθηκευθεί το γράφημα ως αρχείο εικόνας χρησιμοποιώντας την επιλογή [*Save image*], ενώ τα δεδομένα που αποτελούν την τρέχουσα απεικόνιση μπορεί να εξαχθούν σε ένα αρχείο CSV. Επιπρόσθετα, δίνεται και η επιλογή αλλαγής των τίτλων των αξόνων, εάν κριθεί απαραίτητο.



**Σχήμα 64.** Παράθυρο γραφικής παράστασης για μια μεταβλητή παράμετρο, χρησιμοποιώντας την ομαδοποίηση προσομοίωσης (Batch mode). [20]



**Σχήμα 65.** Παράθυρο γραφικής παράστασης για δύο μεταβλητές παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την ομαδοποίηση προσομοίωσης (Batch mode). [20]

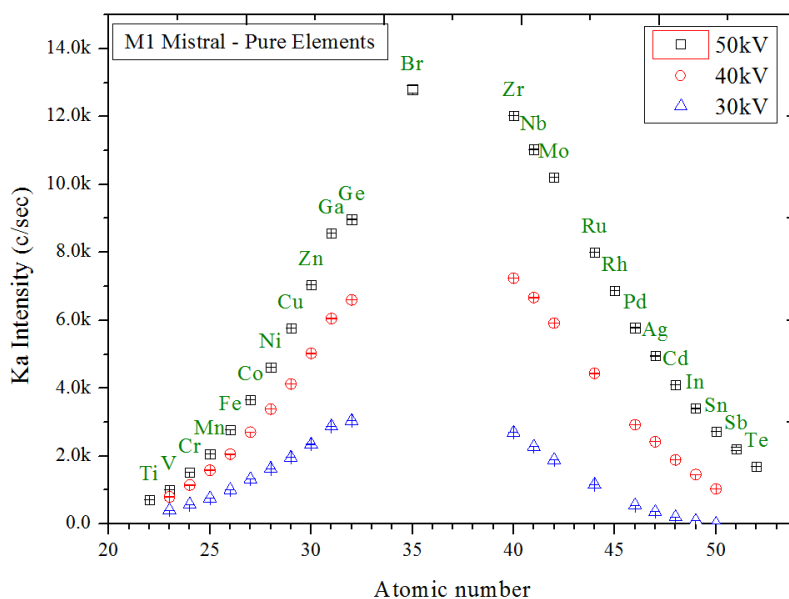
Όλες οι πληροφορίες που δημιουργήθηκαν στην ομαδοποίηση προσομοίωσης αποθηκεύονται σε αρχείο με επέκταση *.xmsa*. Εάν κάποιος θα ήθελε να επιθεωρήσει ξανά το περιεχόμενό του με το παράθυρο της γραφικής παράστασης αρκεί να κάνει απλά διπλό κλικ σε ένα τέτοιο αρχείο.

## 4. Χαρακτηρισμός φασματοσκοπίου

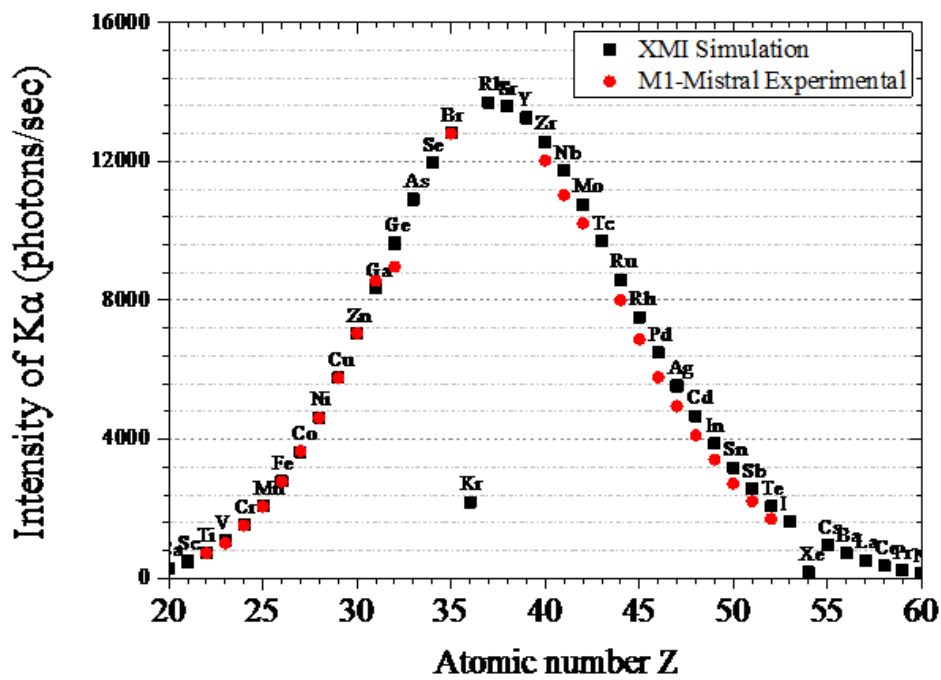
### Απόδοση φασματοσκοπίου

Η απόδοση του φασματοσκοπίου M1-Mistral προσδιορίστηκε με την μέτρηση της έντασης των  $K\alpha$  μεταβάσεων, καθαρών στοιχείων «απείρου βάθους». Η απόδοση του φασματοσκοπίου προσδιορίστηκε για υψηλή τάση στα άκρα της λυχνίας ακτίνων- $X$ , ίση με 30, 40 και 50 kV. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 66. Παρατηρούμε ότι για στοιχεία με ατομικό αριθμό μικρότερο του Τιτανίου η ένταση τείνει στο να μηδενισθεί.

Η απόδοση του φασματοσκοπίου προσδιορίστηκε υπολογιστικά με τη βοήθεια του προγράμματος προσομοίωσης XMI-MSIM. Στο Σχήμα 67 δίνεται η σύγκριση των μετρήσεων και των αποτελεσμάτων προσομοίωσης, για υψηλή τάση 50 kV. Για τη σύγκριση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σταθμίστηκαν με ένα σταθερό συντελεστή, ανεξάρτητο του ατομικού αριθμού [22]. Ο συντελεστής αυτός προέκυψε από την απαίτηση της ταύτισης του αποτελέσματος της  $K\alpha$  του Cu από την προσομοίωση, με την πειραματικά μετρούμενη ένταση της  $K\alpha$  του Cu. Από το Σχήμα 67 προκύπτει ότι η ταύτιση μεταξύ πειράματος και προσομοίωσης είναι ικανοποιητική. Παρατηρούνται αποκλίσεις όταν αυξάνει ο ατομικός αριθμός ή ισοδύναμα η ενέργεια



Σχήμα 66. Ένταση των  $K\alpha$  χαρακτηριστικών μεταβάσεων σαν συνάρτηση του ατομικού  $Z$ , για τάση στα άκρα της λυχνίας ακτίνων- $X$  ίση με 50, 40 και 30 kV [48].



Σχήμα 67. Σύγκριση της απόδοσης του φασματοσκοπίου M1 Mistral, για δεδομένα προσομοίωσης και πειράματος.

των χαρακτηριστικών μεταβάσεων. Η απόκλιση αυτή σηματοδοτεί ανεπάρκεια του θεωρητικά υπολογιζόμενου φάσμα της λυχνίας σε υψηλές ενέργειες ή/και αβεβαιότητα στο πραγματικό πάχος του κρυστάλλου Si στο σύστημα ανίχνευσης.

## Ενεργειακή διακριτική ικανότητα

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα αποτελεί σημαντική χαρακτηριστική ιδιότητα ενός φασματοσκοπίου φθορισμού ακτίνων-Χ. Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα  $\Delta E$  αντιπροσωπεύει την ικανότητα του συστήματος να διακρίνει φωτόνια σε κοντινές ενεργειακές περιοχές, και εξαρτάται από τον ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά συστήματα.

Η μετρούμενη κατανομή έντασης χαρακτηριστικής μετάβασης μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια μιας Γκαουσιανής συνάρτησης. Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα εκφράζεται συνήθως ως το εύρος στο μέσο του μεγίστου ύψους (FWHM) της μετρούμενης κατανομής. Όσο μεγαλύτερο είναι το FWHM, τόσο πιο δύσκολη γίνεται η ταυτοποίηση των κορυφών που αντιστοιχούν στις φασματικές γραμμές που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους.

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα  $\Delta E_{fwhm}$  ενός συστήματος ανίχνευσης καθορίζεται από διάφορες πηγές στατιστικής διακύμανσης, όπως υποδεικνύεται στον ακόλουθο τύπο[18]:

$$\Delta E_{fwhm}^2 = \Delta E_{Statistical}^2 + \Delta E_{DEN}^2 + \dots \quad (9)$$

Η ποσότητα  $\Delta E_{Statistical}$  σχετίζεται με τις στατιστικές διακυμάνσεις στη διαδικασία μετατροπής της ενέργειας φωτονίων σε φορείς φορτίου. Η συνεισφορά αυτή είναι αναπόφευκτη και δεν μπορεί να μειωθεί με οποιαδήποτε βελτίωση του συστήματος ανίχνευσης, για ένα δεδομένο υλικό ανιχνευτή. Γενικά χαρακτηρίζεται από μια διακύμανση ανάλογη προς τον αριθμό των φορέων που παράγονται στον ανιχνευτή. Για έναν δεδομένο συντελεστή μετατροπής  $\varepsilon$  (pair creation energy) από την ενέργεια σε αριθμό φορέων, η τυπική απόκλιση των φορέων είναι  $\sigma_n = \sqrt{\frac{E_{ph}}{\varepsilon}}$ , όπου  $E_{ph}$  είναι η ενέργεια φωτονίων, ενώ η διακύμανση φορέων  $\Delta n_{statistical (f.w.h.m)} = 2.355 * \sigma_n$ . Για ανιχνευτές ημιαγωγών και αναλογικούς μετρητές αερίων, η διακύμανση του παραγόμενου φορτίου είναι μικρότερη σε σχέση με εκείνη που προβλέπεται από τις καθарές στατιστικές Poisson, λόγω της συσχέτισης στις διαδικασίες παραγωγής των μεμονωμένων φορέων. Η απόκλιση από την στατιστική Poisson λαμβάνεται υπόψη με την εισαγωγή του παράγοντα Fano  $f$  (Fano factor) ως εξής[18]:

$$\Delta E_{Statistical} = 2.355 \sqrt{f \cdot E_{ph} \cdot \varepsilon} \quad (10)$$

Πειραματικές τιμές του παράγοντα Fano  $f$  για το Si κυμαίνονται στην περιοχή από 0.11 έως και 0.128 [23-26].

Ο όρος  $\Delta E_{D.E.N}$  στην εξίσωση (9) είναι η συμβολή του ηλεκτρονικού θορύβου στην ενεργειακή διακριτική ικανότητα του συστήματος ανιχνευτή-ενισχυτή (D.E.N, Detector Electronic Noise). Ο θόρυβος των ηλεκτρονικών συστημάτων ενός

συστήματος ανίχνευσης εκφράζεται στις περισσότερες περιπτώσεις με ισοδύναμο φορτίο θορύβου (ENC), που ορίζεται ως το φορτίο που παράγεται από τον ανιχνευτή, το οποίο παράγει στο τέλος της ηλεκτρονικής αλυσίδας ένα πλάτος παλμού ίσο με την τιμή θορύβου (λόγος: σήμα-προς-θόρυβο S/N = 1). Η τιμή του  $\Delta E_{D.E.N}$  υπολογίζεται ως εξής :

$$\Delta E_{D.E.N} = \frac{2.355 \cdot \varepsilon \cdot ENC}{q} \quad (11)$$

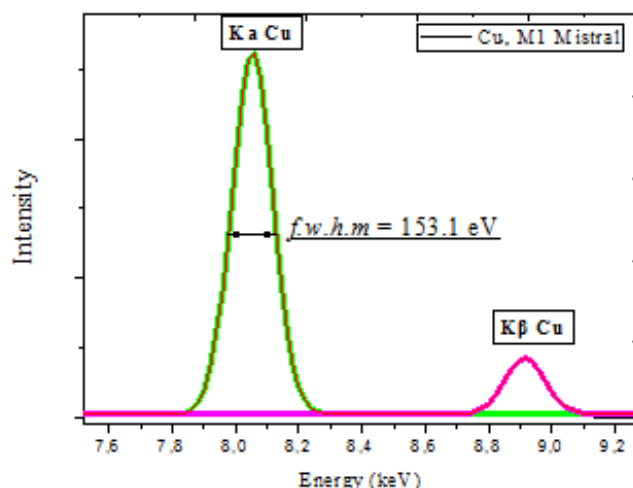
όπου  $q$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και είναι ανεξάρτητη από την ενέργεια φωτονίου

Συνεπώς, η θεωρητικά αναμενόμενη σχέση μεταξύ της ενεργειακής διαπλάτυνσης ( $f.w.h.m$ ) και της ενέργειας του ανιχνευόμενου φωτονίου δίνεται από τη σχέση [23] :

$$\Delta E_{fwhm}^2 = \Delta E_{statistical}^2 + \Delta E_{DEN}^2 \Rightarrow$$

$$\Delta E_{fwhm} = \sqrt{5.545 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot E_{ph} + \Delta E_{DEN}^2} \quad (12)$$

Για τον πειραματικό προσδιορισμό των ποσοτήτων  $f \cdot \varepsilon$  και  $\Delta E_{DEN}^2$  στην παραπάνω εξίσωση μετρήθηκαν πειραματικά οι διαπλάτυνσεις  $\Delta E_{fwhm}$  φωτονικών χαρακτηριστικών μεταβάσεων ενέργειας  $E_{ph}$ . Τυπικό φάσμα των K μεταβάσεων του Cu δίνεται στο Σχήμα 68. Οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές του  $f.w.h.m$  για διάφορες ενέργειες χαρακτηριστικών μεταβάσεων δίνονται στον Πίνακα 5.

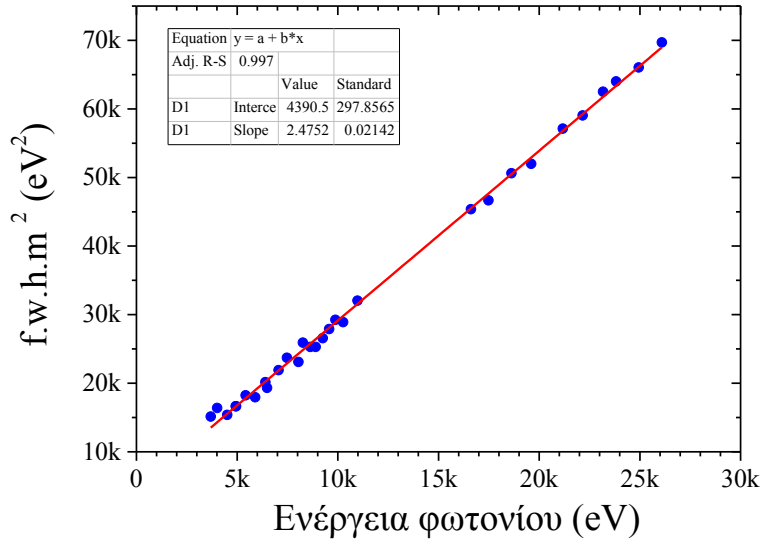


**Σχήμα 68.** Πειραματικός προσδιορισμός του  $f.w.h.m$  της  $K\alpha$  μετάβασης σε καθαρό χαλκό, χρησιμοποιώντας το φασματοσκόπιο M1 Mistral, της εταιρίας Brucker. Η τιμή του  $f.w.h.m$  είναι 153.1 eV.

**Πίνακας 5.** Πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές του *f.w.h.m* για διάφορες ενέργειες χαρακτηριστικών μεταβάσεων.

<b>Μετάβαση</b>	<b>Ενέργεια μετάβασης (keV)</b>	<b><i>f.w.h.m</i> (eV)</b>
Ca K $\alpha$	3.69	123
Ca K $\beta$	4.013	128
Ti K $\alpha$	4.509	124
Ti K $\beta$	4.932	129
V K $\alpha$	4.95	129
V K $\beta$	5.427	135
Mn K $\alpha$	5.899	134
Fe K $\alpha$	6.404	142
Mn K $\beta$	6.49	139
Fe K $\beta$	7.058	148
Ni K $\alpha$	7.478	154
Cu K $\alpha$	8.048	152
Ni K $\beta$	8.265	161
Zn K $\alpha$	8.639	159
Cu K $\beta$	8.905	159
Ga K $\alpha$	9.252	163
Zn K $\beta$	9.572	167
Ge K $\alpha$	9.886	171
Ga K $\beta$	10.263	170
Ge K $\beta$	10.98	179
Nb K $\alpha$	16.615	213
Mo K $\alpha$	17.479	216
Nb K $\beta$	18.623	225
Mo K $\beta$	19.607	228
Pd K $\alpha$	21.177	239
Ag K $\alpha$	22.163	243
Cd K $\alpha$	23.174	250
Pd K $\beta$	23.819	253
Ag K $\beta$	24.943	257
Cd K $\beta$	26.095	264

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών τιμών του f.w.h.m και της ενέργεια φωτονίου, με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5, φαίνονται στο Σχήμα 69.



**Σχήμα 69.** Συσχέτιση της ενεργειακής διαπλάτνωσης της φασματικής γραμμής με την ενέργεια της χαρακτηριστικής φωτονικής μετάβασης (*Energy resolution determination.opj*)

Προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα με ευθεία γραμμή προκύπτει ότι :

$$\Delta E(eV) = \sqrt{(2.47 \pm 0.02) \cdot E_{ph}(eV) + (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^3} \quad (13)$$

Ως παράδειγμα προκύπτει ότι η διαπλάτνωση της  $K\alpha$  του Cu είναι :

$$\Delta E(Cu K\alpha) = \sqrt{2.47 \cdot 8048 + 4.4 \cdot 10^3} = 155.8 eV \quad (14)$$

Συγκρίνοντας την εξίσωση (14) με την εξίσωση (12) προκύπτει ότι :

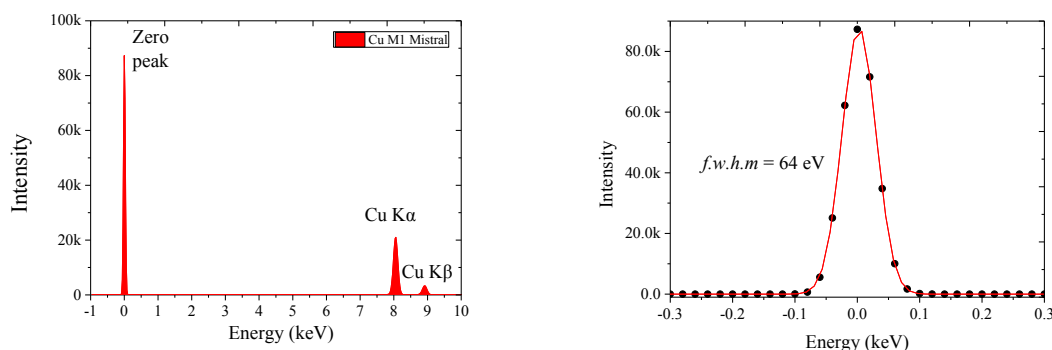
$$\begin{aligned} \Delta E_{DEN}^2 &= (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^3 eV^2 \\ \Rightarrow \Delta E_{DEN} &= (66 \pm 2) eV \end{aligned} \quad (15)$$

και

$$\begin{aligned} \Delta E_{statistical}^2 &= 5.545 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot E_{ph} \Rightarrow \\ 5.545 \cdot f \cdot \varepsilon &= (2.47 \pm 0.02) eV \Rightarrow \\ f &= \frac{(2.47 \pm 0.02) eV}{5.545 \cdot 3.85 eV} \Rightarrow \\ f &= 0.116 \pm 0.001 \end{aligned} \quad (16)$$



Η διαπλάτυνση  $\Delta E_{D,E,N}$  λόγω του ηλεκτρονικού θορύβου μπορεί να προσδιορισθεί και από τη διαπλάτυνση της κατανομής σε μηδενική ενέργεια (Σχήμα 70).



**Σχήμα 70.** Αριστερά) Το μετρηθέν φάσμα καθαρού χαλκού. Δεξιά) Προσαρμογή της κατανομής στη μηδενική ενέργεια με συνάρτηση Gauss. Το F.W.H.M είναι ίσο με 64 eV, και αντιστοιχεί στον ηλεκτρονικό θόρυβο του συστήματος ανίχνευσης του φασματοσκοπίου.

## Όρια Ανίχνευσης

Τα όρια ανίχνευσης ή τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης (Minimum Detection Limit - MDL) είναι ένας τρόπος για να περιγραφεί η ευαισθησία μιας αναλυτικής τεχνικής. Το MDL αντιπροσωπεύει την ποσότητα ενός συγκεκριμένου στοιχείου που πρέπει να υπάρχει σε ένα δείγμα, ώστε το στοιχείο που αναλύεται να μπορεί να μετρηθεί με τη δεδομένη τεχνική. Εκφράζονται σε συγκεντρώσεις, ή σε σχετικές συγκεντρώσεις όπως το επί τοις εκατό κατά βάρος και μέρη ανά εκατομμύριο (ppm), είτε σε απόλυτες ποσότητες όπως μg και moles. Στην ανάλυση XRF το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται συνήθως χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση [23]:

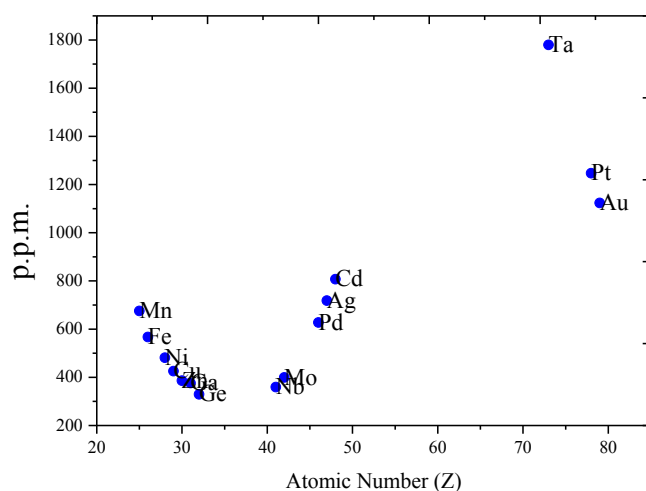
$$C_{MDL,i} = \frac{3\sqrt{N_{b,i}}}{N_{p,i}} \cdot C_i \quad (17)$$

Σε αυτή την εξίσωση το  $N_{b,i}$  αντιπροσωπεύει το πλήθος φωτονίων στο υποβάθρο,  $N_{p,i}$  το πλήθος φωτονίων στη φασματική γραμμή (εμβαδό κορυφής) και  $C_i$  η συγκέντρωση του συγκεκριμένου στοιχείου  $i$ . Αυτή η συγκέντρωση μπορεί να είναι σχετική ή απόλυτη, με αποτέλεσμα το σχετικό ή απόλυτο MDL αντίστοιχα. Η παραπάνω εξίσωση ορίζει το ελάχιστο όριο ανίχνευσης ως συγκέντρωση ή ποσότητα του αναλυόμενου στοιχείου που δίνει μια ένταση ίση με το τριπλάσιο του τυπικού σφάλματος μέτρησης της έντασης υποβάθρου. Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης μπορούν να υπολογιστούν μόνο για δείγματα με γνωστές συγκεντρώσεις. Τα πρότυπα υλικά

αναφοράς (Standard Reference Materials - SRM) ή άλλα αξιόπιστα πρότυπα είναι καλοί υποψήφιοι για τον υπολογισμό των τιμών MDL για δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Όταν η μήτρα ενός πιστοποιημένου υλικού είναι πανομοιότυπη ή πολύ παρόμοια με ένα άγνωστο δείγμα, είναι δυνατόν να αναφερθεί ότι και τα δύο δείγματα θα έχουν περίπου το ίδιο MDL για ένα δεδομένο στοιχείο. Για τον ίδιο λόγο είναι αμφίβολης αξίας να συγκρίνουμε το MDL ενός προτύπου χάλυβα με το MDL ενός βιολογικού προτύπου, διότι τα δύο δείγματα έχουν πολύ διαφορετική μήτρα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το ελάχιστο όριο ανίχνευσης εξαρτάται από το εν λόγω στοιχείο αναλύτη, το οποίο υποδηλώνεται στην παραπάνω εξίσωση από τον δείκτη  $i$ , το οποίο μπορεί να αναγνωσθεί ως «για το στοιχείο  $i$ ». Ο λόγος που αυτό το όριο ανίχνευσης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου είναι διπλός: αφενός τα υλικά χαμηλού ατομικού αριθμού  $Z$  έχουν χαμηλές αποδόσεις φθορισμού  $\omega_i$  και, αφετέρου, η απόδοση ανίχνευσης είναι χαμηλή λόγω των αυξανόμενων σημαντικών επιδράσεων απορρόφησης, για χαμηλότερες ενέργειες γραμμών φθορισμού.

Κατά τον υπολογισμό της σχετικής τιμής MDL για ένα δεδομένο στοιχείο, αρκεί απλά να συμπληρωθεί η παραπάνω εξίσωση. Η τιμή για το  $C_i$  θα πρέπει να είναι η σχετική συγκέντρωση ενός στοιχείου το οποίο βρίσκεται στο τυποποιημένο πιστοποιητικό υλικού αναφοράς, που τυπικά δίδεται σε επί τα εκατό κατά βάρος ή ppm. Είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η ατομική συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε αυτούς τους υπολογισμούς. Διαφορετικά, γίνεται υπερεκτίμηση του MDL.



**Σχήμα 71.** Ελάχιστα όρια ανίχνευσης για καθαρά στοιχεία τα οποία έχουν μετρηθεί με το φασματοσκόπιο M1 Mistral.

**Πίνακας 6.** Αποτελέσματα για τους υπολογισμούς των ορίων ανίχνευσης καθαρών στοιχείων.

Χρόνος (s)	Ατομικός αριθμός (Z)	Ενέργεια (keV)	Μετάβαση	Στοιχείο	Πλήθος Φωτ.	Πλήθος φωτ. στο υπόβαθρο	Συγκεντρώσεις	
							% ww	ppm
30	29	8.046	Kα	Cu	173607	607	0.0426	426
30	26	6.405	Kα	Fe	86242	266	0.0567	567
30	47	22.163	Kα	Ag	151016	1308	0.0718	718
30	30	8.637	Kα	Zn	208236	718	0.0386	386
30	28	7.48	Kα	Ni	139830	503	0.0481	481
30	78	9.442	Lα	Pt	50703	444	0.1247	1247
30	46	21.177	Kα	Pd	179082	1403	0.0627	627
30	48	23.173	Kα	Cd	125511	1140	0.0807	807
30	79	9.713	Lα	Au	56630	450	0.1124	1124
30	41	16.615	Kα	Nb	341844	1678	0.0359	359
30	73	8.146	Lα	Ta	33250	389	0.1780	1780
30	31	9.251	Kα	Ga	234040	861	0.0376	376
30	32	9.886	Kα	Ge	285904	984	0.0329	329
30	25	5.9	Kα	Mn	62010	195	0.0676	676
30	42	17.48	Kα	Mo	309822	1700	0.0399	399

### Κορυφές διαφυγής

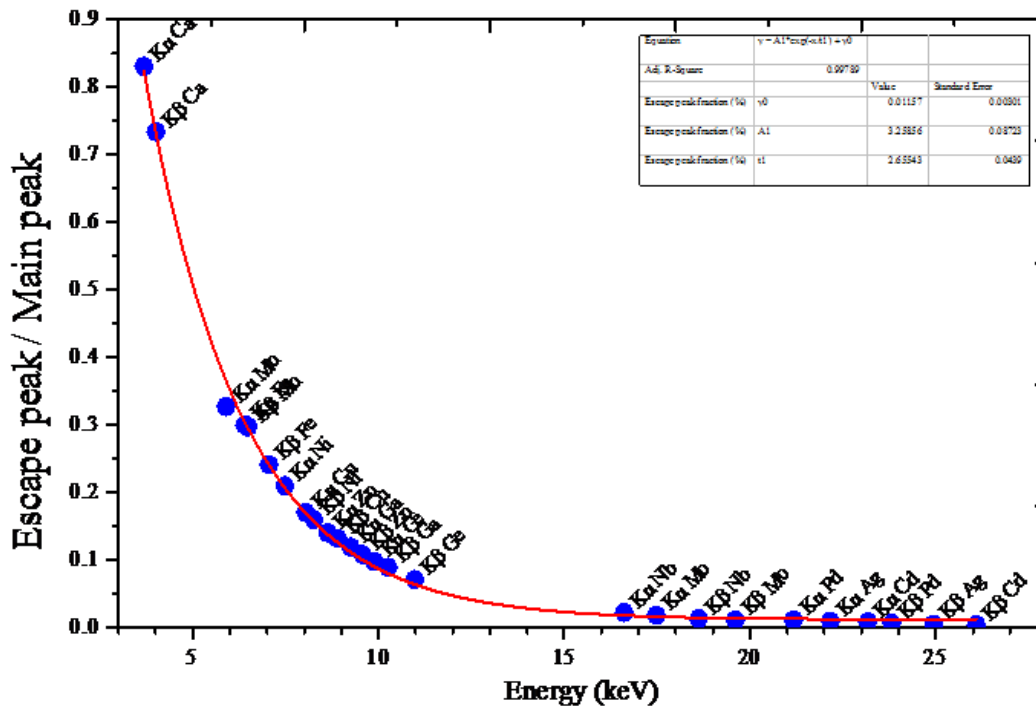
Οι πειραματικές μετρήσεις της σχετικής έντασης των κορυφών διαφυγής που παράγονται σε ανιχνευτή ακτίνων X Si (Li) συμφωνούν αρκετά καλά με θεωρητική έκφραση. Η κορυφή διαφυγής δεν είναι αμελητέα σε αναλύσεις στοιχείων με φθορισμό ακτίνων X[27].

Σε έναν ανιχνευτή Si (Li), τα χαρακτηριστικά φωτόνια απορροφούνται φωτοηλεκτρικά, αφήνοντας τα άτομα του Si ιονισμένα κυρίως στη στοιβάδα K. Αυτά τα ιόντα εκπέμπουν είτε ένα ηλεκτρόνιο Auger, είτε ένα φωτόνιο πυριτίου (K). Τα ηλεκτρόνια Auger έχουν ένα περιθώριο διείσδυσης μικρότερο από 1 μm και είναι πολύ απίθανο να διαφύγουν από τον ανιχνευτή, αλλά τα φωτόνια Si έχουν 10% πιθανότητα διείσδυσης 30 μm σε πυρίτιο και συνεπώς μπορεί να διαφύγει ένα σημαντικό μέρος. Εάν υπάρξει διαφυγή, ο παλμός που καταγράφεται είναι ισοδύναμος με εκείνον που παράγεται από ένα φωτόνιο ενέργειας ( $E_i - E_{Si}$ ), όπου  $E_i$  και  $E_{Si}$  είναι οι ενέργειες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και των ακτίνων Si K στοιβάδος αντίστοιχα. Αν και οι εντάσεις των κορυφών διαφυγής στα φάσματα Si (Li) είναι μικρές, δεν είναι αμελητέες στην ποσοτική ανάλυση στο φθορισμό των ακτίνων X.

Δεδομένου ότι η ένταση της γραμμής Si Kβ είναι μικρότερη από 2% της γραμμής Si Kα, η ακτινοβολία Si της K στοιβάδας μπορεί να θεωρηθεί ότι συνίσταται αποτελεσματικά μόνο από γραμμές Si Kα. Η ενέργεια της Kα μετάβασης Si είναι 1,739 keV[22]. Επομένως η ενέργεια διαφυγής σε keV θα είναι ( $E_i - 1.739$ ). Μόνο γραμμές υψηλότερης ενέργειας από την αιχμή απορρόφησης της K στοιβάδας του Si (π.χ. 1.840 keV) παράγουν κορυφές διαφυγής[22]. Ο Πίνακας 7 δίνει το λόγο εντάσεων των κορυφών διαφυγής που παράγονται από τις γραμμές Kα και Kβ διαφόρων στοιχείων προς τις εντάσεις των αντίστοιχων χαρακτηριστικών.

**Πίνακας 7.** Ενέργειες και λόγοι των κορυφών διαφυγής για διάφορες μεταβάσεις στοιχείων.

Ενέργεια (keV)	Μετάβαση στοιχείου	Λόγος $K_{\text{escape}}/K_{\text{main}}$
3.69	Kα Ca	0.831
4.012	Kβ Ca	0.734
5.897	Kα Mn	0.327
6.402	Kα Fe	0.3
6.489	Kβ Mn	0.297
7.057	Kβ Fe	0.241
7.477	Kα Ni	0.21
8.046	Kα Cu	0.17
8.263	Kβ Ni	0.16
8.637	Kα Zn	0.14
8.904	Kβ Cu	0.132
9.251	Kα Ga	0.119
9.571	Kβ Zn	0.108
9.885	Kα Ge	0.098
10.262	Kβ Ga	0.089
10.98	Kβ Ge	0.071
16.614	Kα Nb	0.022
17.478	Kα Mo	0.018
18.621	Kβ Nb	0.013
19.607	Kβ Mo	0.011
21.174	Kα Pd	0.011
22.162	Kα Ag	0.009
23.172	Kα Cd	0.008
23.816	Kβ Pd	0.006
24.941	Kβ Ag	0.005
26.093	Kβ Cd	0.004



**Σχήμα 72.** Λόγος κορυφών  $K_{escape\ peak}$  προς την κύρια κορυφή μετάβασης  $K\alpha$  για διάφορα στοιχεία τα οποία έχουν μετρηθεί με το φασματοσκόπιο M1 Mistral σε σχέση με την ενέργεια φωτονίου. Παρατηρούμε ότι για τα ελαφριά στοιχεία ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος και έτσι περισσότερα φωτόνια αποδρούν από ανιχνευτή πυριτίου. Για βαρύτερα στοιχεία μεγαλύτερου ατομικού αριθμού  $Z$  ο λόγος είναι αρκετά μικρότερος και έτσι τα φωτόνια που αποδρούν από τον ανιχνευτή είναι λιγότερα.

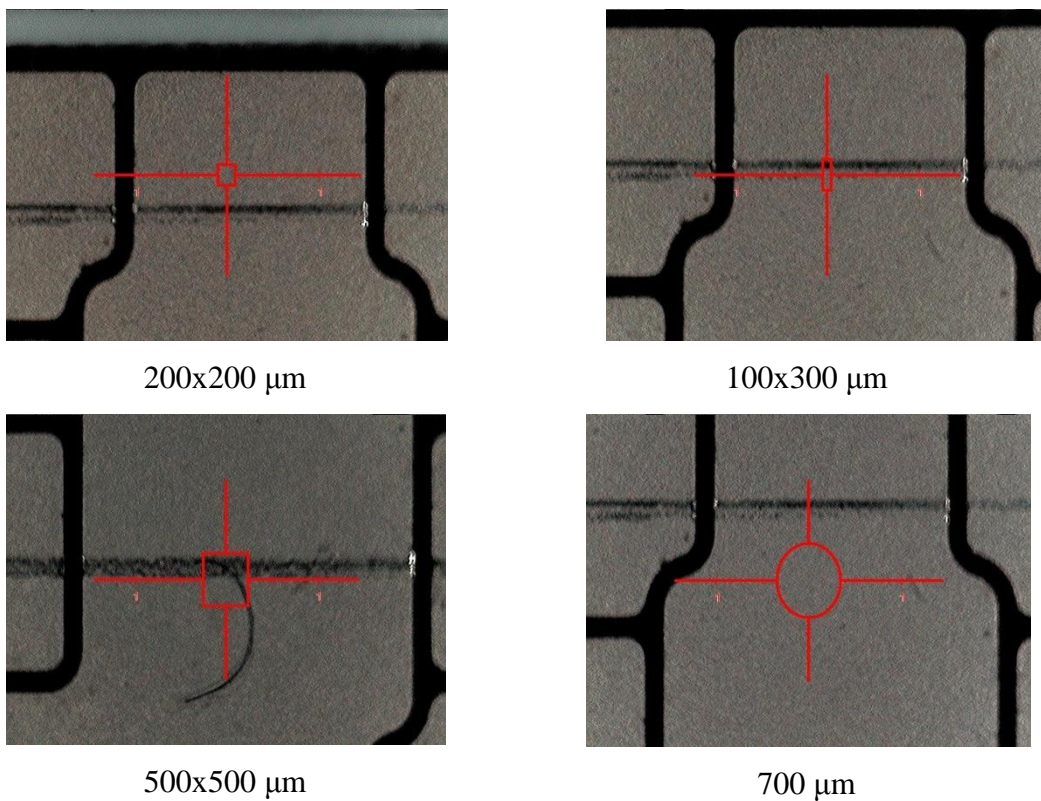
$$n(\%) = 3.26 \cdot \text{Exp}(-E(\text{keV})/2.65) + 0.012 \quad (18)$$

Η σχετική ένταση της  $K\alpha$  κορυφής διαφυγής του Cu, με βάση τη σχέση (18), είναι ίση με :

$$n_{\text{Cu}}(\%) = 3.26 \cdot \text{Exp}(-8.046/2.65) + 0.012 \Rightarrow n_{\text{Cu}}(\%)=0.168 \quad (19)$$

## Χωρική διακριτική ικανότητα

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε μία κάρτα τηλεφώνου ως στόχος για τον προσδιορισμό της χωρικής διακριτικής ικανότητας και της πιθανής μετατόπισης με γραμμική σάρωση (line Scan) στους άξονες x και y. Τα κυριότερα στοιχεία της του στόχου ήταν ο χαλκός και το νικέλιο. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το κάθε σημείο της γραμμικής σάρωσης είχαν διάρκεια 10 δευτερολέπτων και χρησιμοποιήθηκαν όλες οι διαθέσιμες μάσκες του φασματοσκοπίου. Στον πίνακα 8 παρουσιάζονται όλες οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα.



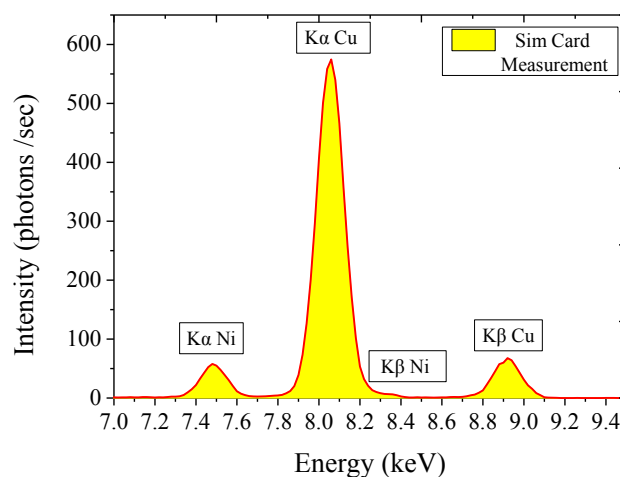
*Σχήμα 73. Οι τέσσερις μάσκες του M1 - Mistral.*

**Πίνακας 8.** Παράμετροι σάρωσης κάρτας SIM κατά τον άξονα-x και άξονα-y.

Μάσκα	Άξονας x			Άξονας y		
	Πλήθος μετρήσεων	Μήκος σάρωσης (mm)	Βήμα Σάρωσης (μm)	Πλήθος μετρήσεων	Μήκος σάρωσης (mm)	Βήμα Σάρωσης (μm)
200x200 μm	41	2	50	41	2	50
100x300 μm	41	1.6	40	41	2.8	70
500x500 μm	41	4	100	41	6	150
δ = 700 μm	41	4	100	41	4	100

### Κυκλική μάσκα διαμέτρου 700 μm

Αντιπροσωπευτικό φάσμα της κάρτας SIM κατά τη σάρωση στον άξονα x, χρησιμοποιώντας τη μάσκα διαμέτρου 700 μm δίνεται στο Σχήμα 74.

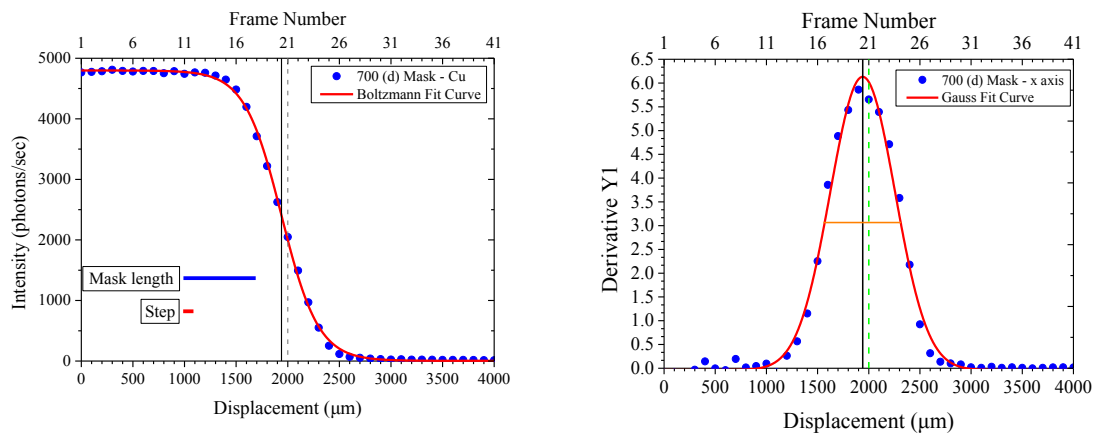


**Σχήμα 74.** Αντιπροσωπευτικό φάσμα της κάρτας SIM κατά τη σάρωση στον άξονα x, χρησιμοποιώντας τη μάσκα 700(d).

Η μετρούμενη ένταση της Kα του Cu σαν συνάρτηση της ακτινοβολούμενης θέσης επί της κάρτας SIM, κατά τον άξονα των x, δίνεται στο Σχήμα 75. Τα δεδομένα περιγράφονται με μεγάλη ακρίβεια από μία συνάρτηση Boltzmann. Η μορφή και οι παράμετροι της συνάρτησης Boltzmann δίνονται στον

**Πίνακας 9.** Η παραγωγή των πειραματικών δεδομένων δίνεται στο Σχήμα 75. Τα δεδομένα περιγράφονται με μεγάλη ακρίβεια από μία συνάρτηση Gauss. Η μορφή και οι παράμετροι της συνάρτησης Gauss δίνονται στον

**Πίνακας 9.** Οι εξαγόμενες τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων Boltzmann και Gauss, με βάση την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 11 και 12, αντίστοιχα.



**Σχήμα 75.** Σάρωση κατά τον άξονα  $x$  : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του  $Cu$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του  $Cu$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.

**Συνάρτηση Boltzmann**

**Πίνακας 9.** Έκφραση της συνάρτησης Boltzmann και η γραφική της απεικόνιση

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}} + A_2$$

init value:  $A_1=0$   
 final value:  $A_2=1$   
 center:  $x_0=0$   
 time const:  $dx=1$

**Συνάρτηση Gauss**

**Πίνακας 10.** Έκφραση της συνάρτησης Gauss και η γραφική της απεικόνιση

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2 \cdot \frac{(x-x_c)^2}{w^2}}$$

$A > 0$   
 offset:  $y_0=0$   
 center:  $x_c=0$   
 width:  $w=2$   
 area:  $A=1$

$y_c = y_0 + A / (w \cdot \sqrt{\pi/2})$   
 $w = FWHM / \sqrt{\ln(4)}$



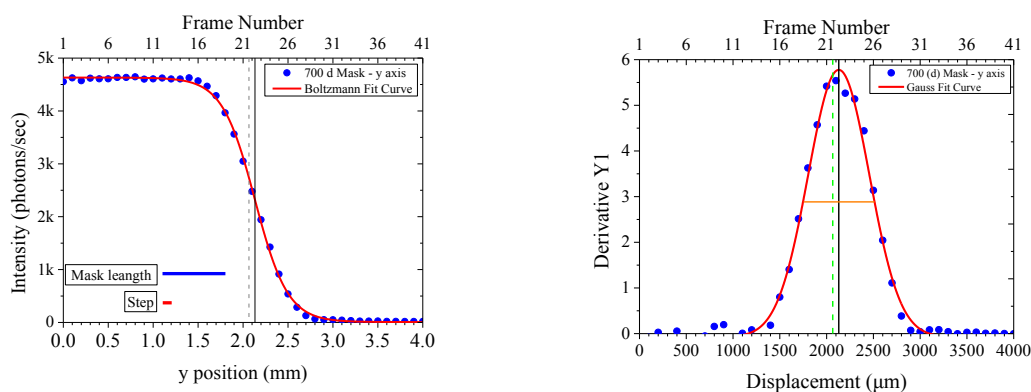
**Πίνακας 11.** Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

Άξονας	A1	A2	dx	xc (μm)	Offset (μm)
x	4798 ± 12	4 ± 12	179 ± 3	1940 ± 4	60
y	4631 ± 11	8 ± 12	183 ± 3	2132 ± 4	66

**Πίνακας 12.** Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

Άξονας	f.w.h.m (μm)	xc (μm)	Offset (μm)
x	746 ± 15	1941 ± 6	60
y	771 ± 16	2130 ± 6	65

Κατά τον άξονα των y η μετρούμενη ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της ακτινοβολούμενης θέσης επί της κάρτας SIM δίνεται στο Σχήμα 76. Οι εξαγόμενες τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων Boltzmann και Gauss, με βάση την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 11 και 12, αντίστοιχα.

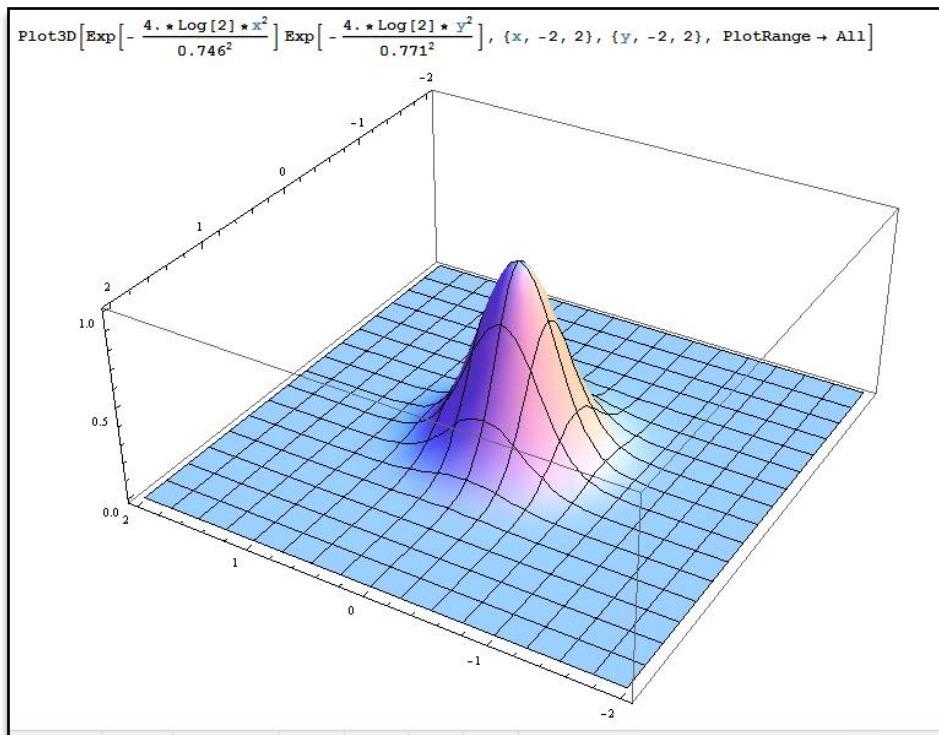


**Σχήμα 76.** Σάρωση κατά τον άξονα y : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.

Η κατανομή της έντασης του ίχνους δέσμης στις δύο διαστάσεις περιγράφεται από το γινόμενο της Γκαουσιανής κατανομής κατά τον άξονα -x επί της Γκαουσιανής κατανομής κατά τον άξονα -y :

$$I(x, y) \propto e^{-\frac{4 \cdot \ln(2)}{0.746^2} \cdot x^2} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \ln(2)}{0.771^2} \cdot y^2} \quad (20)$$

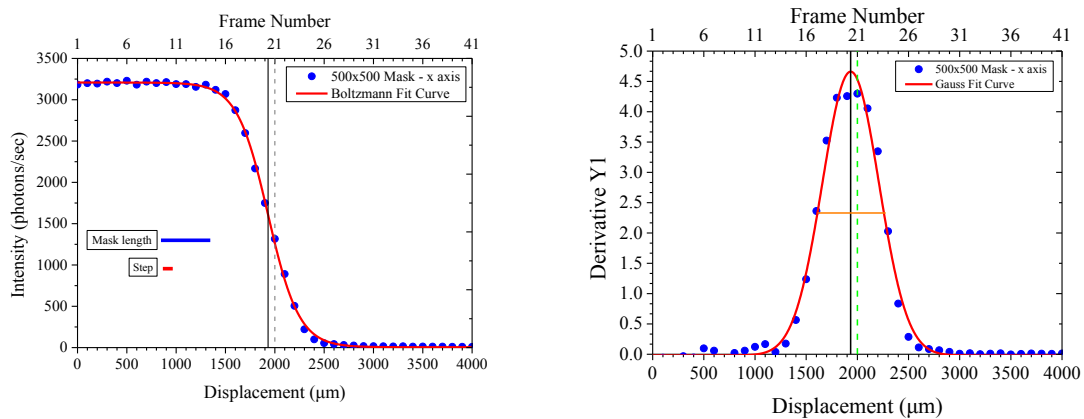
Η γραφική απεικόνιση της παραπάνω συνάρτησης δίνεται στο Σχήμα 77.



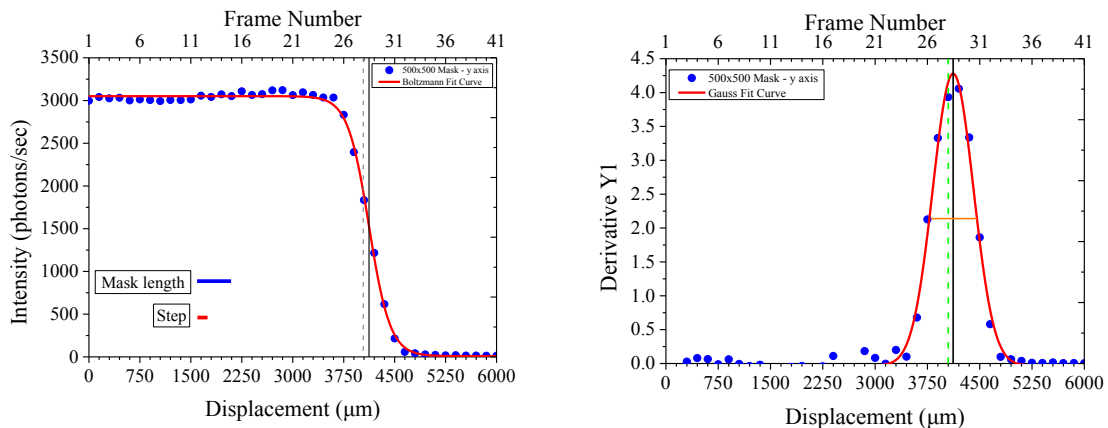
*Σχήμα 77. Απεικόνιση της κατανομής έντασης για την μάσκα διαμέτρου 700 μm.*

### Τετραγωνική μάσκα 500 $\mu\text{m}$ x 500 $\mu\text{m}$

Χρησιμοποιώντας τη μάσκα 500  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$ , η μετρούμενη ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της ακτινοβολούμενης θέσης επί της κάρτας SIM, κατά τον άξονα των x και y, δίνεται στο Σχήμα 78 και Σχήμα 79, αντίστοιχα. Τα δεδομένα περιγράφονται με συναρτήσεις Boltzmann και Gauss. Οι εξαγόμενες τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων Boltzmann και Gauss, με βάση την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 13 και 14, αντίστοιχα.



**Σχήμα 78.** Άξονας -x : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.



**Σχήμα 79** Άξονας -y : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.

**Πίνακας 13.** Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

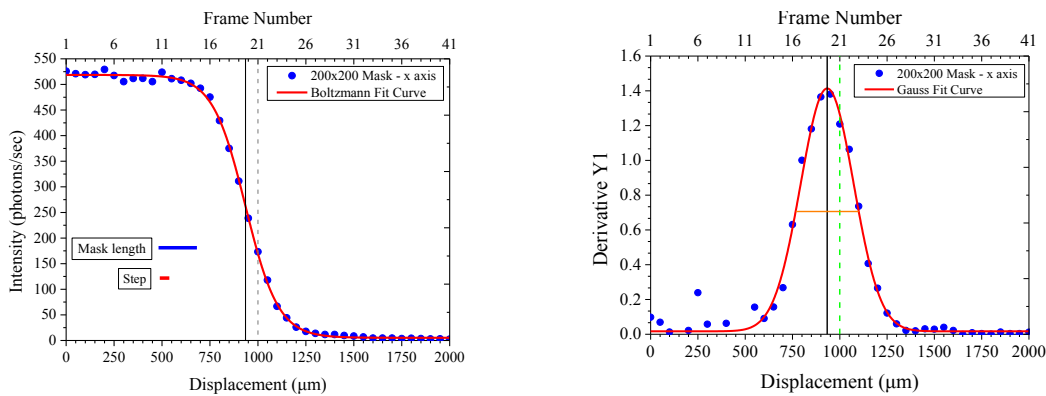
Άξονας	A1	A2	dx	xc (μm)	Offset (μm)
x	3208.14 ± 7.64	4.74 ± 7.30	157.41 ± 2.71	1931.84 ± 3.12	68
y	3051.23 ± 8.29	8.29 ± 13.44	156.24 ± 4.82	4122.49 ± 5.55	69

**Πίνακας 14.** Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

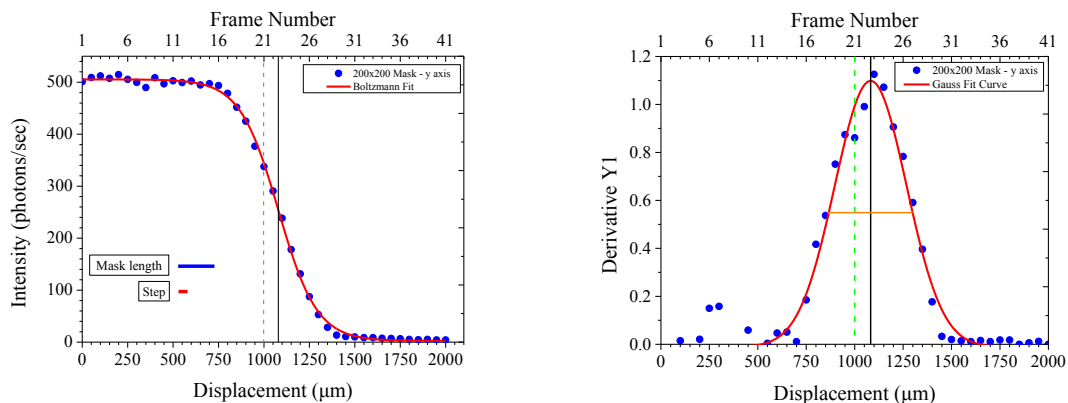
Άξονας	<i>f.w.h.m</i> (μm)	xc (μm)	Offset (μm)
x	652 ± 15	1935 ± 6	66
y	686 ± 16	41191 ± 7	68

### Τετραγωνική μάσκα 200 $\mu\text{m}$ x 200 $\mu\text{m}$

Χρησιμοποιώντας τη μάσκα 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ , η μετρούμενη ένταση της  $K\alpha$  του  $\text{Cu}$  σαν συνάρτηση της ακτινοβολούμενης θέσης επί της κάρτας SIM, κατά τον άξονα των  $x$  και  $y$ , δίνεται στο Σχήμα 78 και Σχήμα 79, αντίστοιχα. Τα δεδομένα περιγράφονται με συναρτήσεις Boltzmann και Gauss. Οι εξαγόμενες τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων Boltzmann και Gauss, με βάση την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 15 και 16, αντίστοιχα.



**Σχήμα 80.** Άξονας  $-x$  : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του  $\text{Cu}$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του  $\text{Cu}$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.



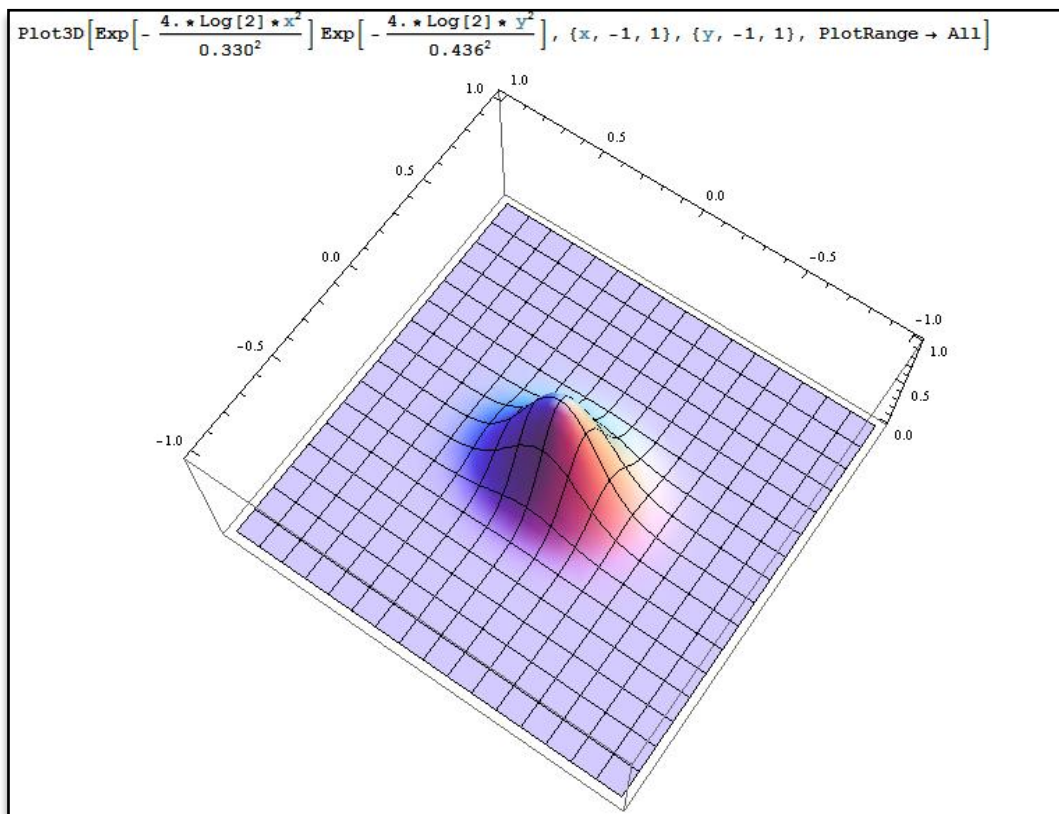
**Σχήμα 81.** Άξονας  $-y$  : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του  $\text{Cu}$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του  $\text{Cu}$  σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.

**Πίνακας 15.** Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

Άξονας	A1	A2	dx	xc (μm)	Offset (μm)
x	518.57 ± 1.38	5.26 ± 1.26	85.73 ± 1.55	935.54 ± 1.79	64
y	505.46 ± 1.68	2.30 ± 1.90	106.11 ± 2.37	1079.42 ± 2.70	79

**Πίνακας 16.** Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων

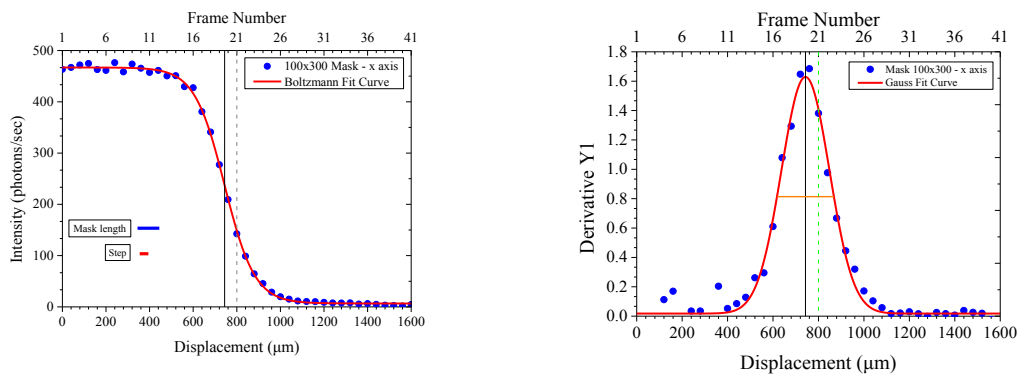
Άξονας	f.w.h.m (μm)	xc (μm)	Offset (μm)
x	330 ± 10	933.40 ± 4.11	67
y	436 ± 18	1082.64 ± 6.62	82



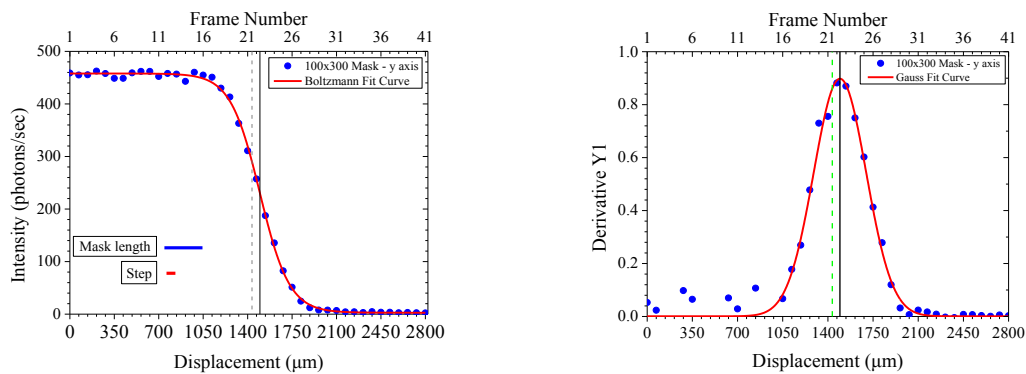
**Σχήμα 82.** Απεικόνιση της κατανομής έντασης για τη μάσκα 200 μm×200 μm.

### Παράλληλογράμμη μάσκα 100 $\mu\text{m}$ x 300 $\mu\text{m}$

Χρησιμοποιώντας τη μάσκα 100  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ , η μετρούμενη ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της ακτινοβολούμενης θέσης επί της κάρτας SIM, κατά τον άξονα των x και y, δίνεται στο Σχήμα 78 και Σχήμα 79, αντίστοιχα. Τα δεδομένα περιγράφονται με συναρτήσεις Boltzmann και Gauss. Οι εξαγόμενες τιμές των παραμέτρων των συναρτήσεων Boltzmann και Gauss, με βάση την προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 17 και 18, αντίστοιχα.



**Σχήμα 83** Άξονας -x : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.



**Σχήμα 84** Άξονας -y : Αριστερά) Ένταση της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.

*Πίνακας 17. Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων*

<b>Άξονας</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>dx</b>	<b>xc (μm)</b>	<b>Offset (μm)</b>
x	466.89 ± 1.32	6.70 ± 1.19	69.50 ± 1.32	744.33 ± 1.52	55
y	457.89 ± 1.28	2.72 ± 1.41	116.42 ± 2.47	1496.80 ± 2.84	62

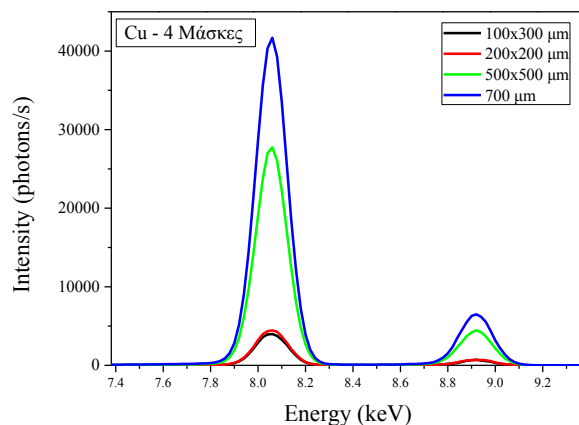
*Πίνακας 18. Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων*

<b>Άξονας</b>	<b>f.w.h.m (μm)</b>	<b>xc (μm)</b>	<b>Offset (μm)</b>
x	248 ± 9	742.73 ± 3.42	58
y	478 ± 18	1494 ± 7	59

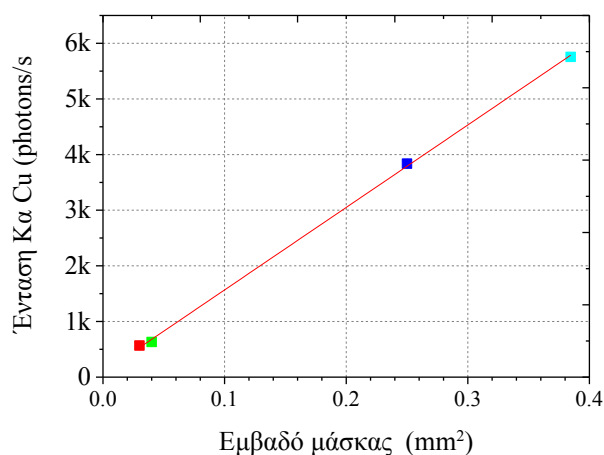


## Ένταση σαν συνάρτηση του εμβαδού της σχισμής

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η σύγκριση μεταξύ των εντάσεων για τις τέσσερις διαφορετικές μάσκες του φασματοσκοπίου M1 Mistral. Η σύγκριση των εντάσεων πραγματοποιήθηκε για δείγμα καθαρού χαλκού το οποίο μετρήθηκε για 60 δευτερόλεπτα. Τα μετρηθέντα φάσματα των εντάσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 85. Παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδό της μάσκας τόσο μεγαλύτερη και η ένταση. Οι εντάσεις της  $K\alpha$  του Cu σαν συνάρτηση του εμβαδού της μάσκας δίνονται στο Σχήμα 86. Η συνάρτηση της έντασης είναι γραμμική συνάρτηση του εμβαδού του ίχνους της δέσμης.



**Σχήμα 85.** Σύγκριση μεταξύ των εντάσεων της  $K\alpha$  του καθαρού χαλκού, για τις διαφορετικές μάσκες του φασματοσκοπίου.



**Σχήμα 86.** Ένταση φωτονίων σαν συνάρτηση του εμβαδού της μάσκας.



## 5. Μετρήσεις - Ανάλυση

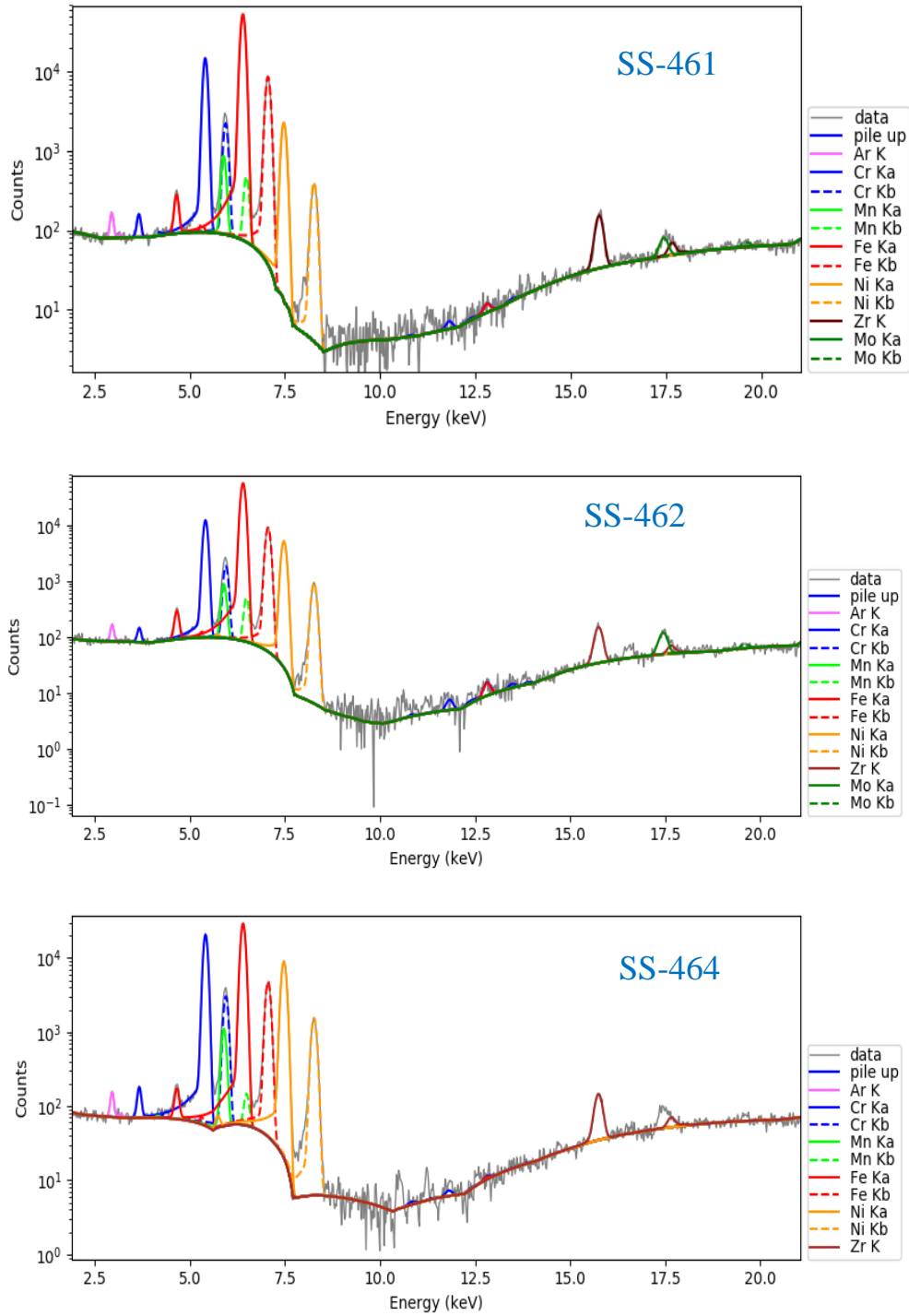
### Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

#### Ανάλυση σε πρότυπα μεταλλικά κράματα.

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση -ποιοτική και ποσοτική- έξι πρότυπων μεταλλικών δειγμάτων. Οι ονομαστικές συγκεντρώσεις των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 19. Τα δείγματα μετρήθηκαν με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα PyMCA[29-36].

*Πίνακας 19. Ονομαστικές συγκεντρώσεις των πρότυπων δειγμάτων SS.[28]*

Στοιχεία	Πρότυπο δείγμα					
	SS461	SS462	SS464	SS465	SS467	SS468
C	0.0103	0.0345	0.086	0.066	0.082	0.143
Si	0.374	0.463	0.57	0.405	0.52	1.41
Mn	0.686	0.722	0.791	1.38	0.788	1.7
P	0.0053	0.0053	0.02	0.021	0.018	0.014
S	0.0051	0.0041	0.028	0.012	0.019	0.02
Cr	14.727	11.888	25.39	17.31	18.09	17.96
Fe	78.032	73.992	53.008	70.783	70.275	69.835
Mo	0.0138	0.0304	...	0.092	...	...
Ni	6.124	12.85	20.05	9.24	9.21	8.9
Al	0.002	...	...	0.026	...	...
As	0.004	...	0.003	...	0.004	...
B	...	...	...	0.0006	...	...
Co	0.004	...	0.054	0.053	...	0.018
Cu	0.0091	0.0112	...	0.098	...	...
N	...	...	...	0.01	...	...
Nb	...	...	...	...	0.99	...
Pb	0.005	...	0.0004	<0.001	0.004	...
Ti	...	...	...	0.4	...	...
V	...	...	...	0.102	...	...
Λοιπά	...	...	...	...	0.0017 Ta	...
<b>Σύνολο</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



**Σχήμα 87.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων  $X$  των πρότυπων μεταλλικών δειγμάτων SS στα οποία έχει γίνει προσαρμογή καμπυλών, για τον υπολογισμό των αριθμών φωτονίων. Η γραμμή σημείων με το γκρίζο χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος (data), ενώ οι υπόλοιποι χρωματισμοί αντιστοιχούν στα στοιχεία τα οποία είναι παρόντα στο δείγμα. Με καφέ χρώμα παρουσιάζεται το Zr το οποίο είναι πρόσμιξη στον ανιχνευτή Si του φασματοσκοπίου, και που δεν είναι παρόν στο πρότυπο δείγμα.

**Πίνακας 20.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS461 με το PyMCA.

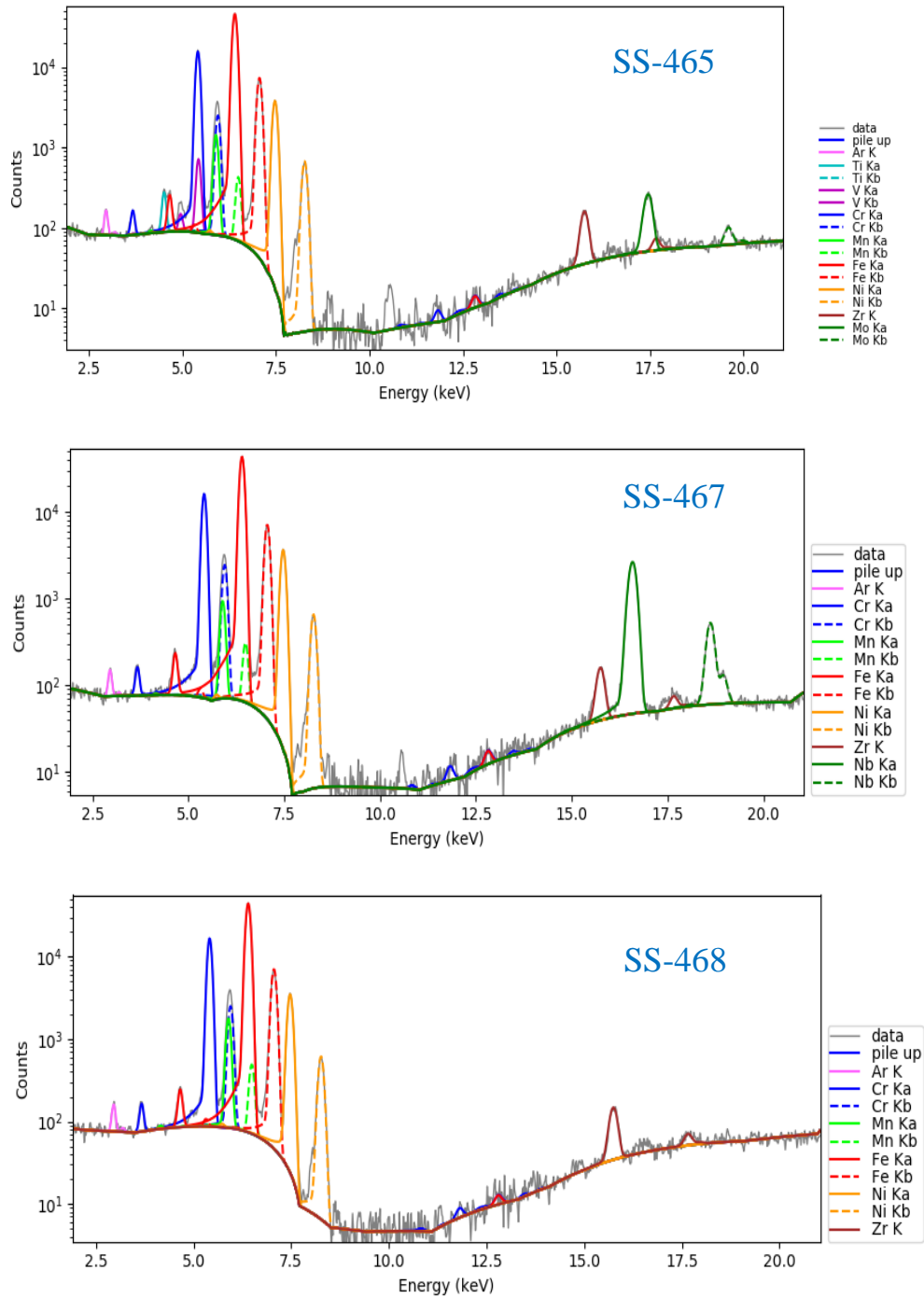
Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατα βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Cr	Kα	1.05E+05	3.73E+02	28.54%	16.16%	15.35%
Mn	Kα	6.50E+03	2.03E+02	1.16%	0.86%	0.90%
Fe	Kα	4.06E+05	1.10E+03	93.73%	82.00%	77.24%
Ni	Kα	1.85E+04	1.37E+02	5.72%	6.01%	5.66%
Mo	Kα	4.52E+02	3.79E+01	0.01%	0.01%	0.01%

**Πίνακας 21.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS462 με το PyMCA.

Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατα βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Cr	Kα	8.40E+04	3.51E+02	23.46%	12.53%	12.74%
Mn	Kα	6.05E+03	1.82E+02	1.11%	0.97%	1.05%
Fe	Kα	4.14E+05	1.33E+03	89.18%	72.53%	73.88%
Ni	Kα	4.08E+04	2.13E+02	12.17%	11.90%	12.12%
Mo	Kα	9.61E+02	4.20E+01	0.03%	0.03%	0.03%

**Πίνακας 22.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS464 με το PyMCA.

Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατα βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Cr	Kα	1.45E+05	4.17E+02	39.99%	26.17%	26.17%
Mn	Kα	8.17E+03	2.23E+02	1.47%	1.26%	1.26%
Fe	Kα	2.20E+05	6.26E+02	62.46%	51.00%	51.00%
Ni	Kα	7.23E+04	2.86E+02	19.79%	19.04%	19.04%



**Σχήμα 88.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων  $X$  των πρότυπων μεταλλικών δειγμάτων SS, στα οποία έχει γίνει προσαρμογή καμπυλών, για τον υπολογισμό των αριθμών φωτονίων. Η γραμμή σημείων με το γκρίζο χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος (data), ενώ οι υπόλοιποι χρωματισμοί αντιστοιχούν στα στοιχεία τα οποία είναι παρόντα στο δείγμα. Με καφέ χρώμα παρουσιάζεται το Zr το οποίο είναι μία πρόσμιξη στον ανιχνευτή Si του φασματοσκοπίου, και που δεν είναι παρόν στο πρότυπο δείγμα.

**Πίνακας 23.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS465 με το PyMCA.

Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατά βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Ti	K	1.45E+03	5.84E+01	0.93%	0.51%	0.47%
V	K	2.61E+02	5.43E+01	0.10%	0.18%	0.06%
Cr	Kα	1.14E+05	3.38E+02	31.96%	18.12%	18.43%
Mn	Kα	1.01E+04	2.38E+02	1.85%	1.60%	1.65%
Fe	Kα	3.51E+05	7.02E+02	86.24%	70.50%	71.55%
Ni	Kα	3.10E+04	1.74E+02	9.32%	8.93%	9.18%
Mo	Kα	2.85E+03	6.71E+01	0.08%	0.08%	0.08%

**Πίνακας 24.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS467 με το PyMCA.

Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατά βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Cr	Kα	1.14E+05	3.40E+02	31.05%	17.89%	18.22%
Mn	Kα	6.21E+03	2.16E+02	1.10%	1.21%	1.22%
Fe	Kα	3.32E+05	6.66E+02	84.51%	70.99%	72.11%
Ni	Kα	2.97E+04	1.71E+02	9.42%	9.30%	9.46%
Nb	Kα	3.38E+04	1.86E+02	0.95%	0.94%	0.95%

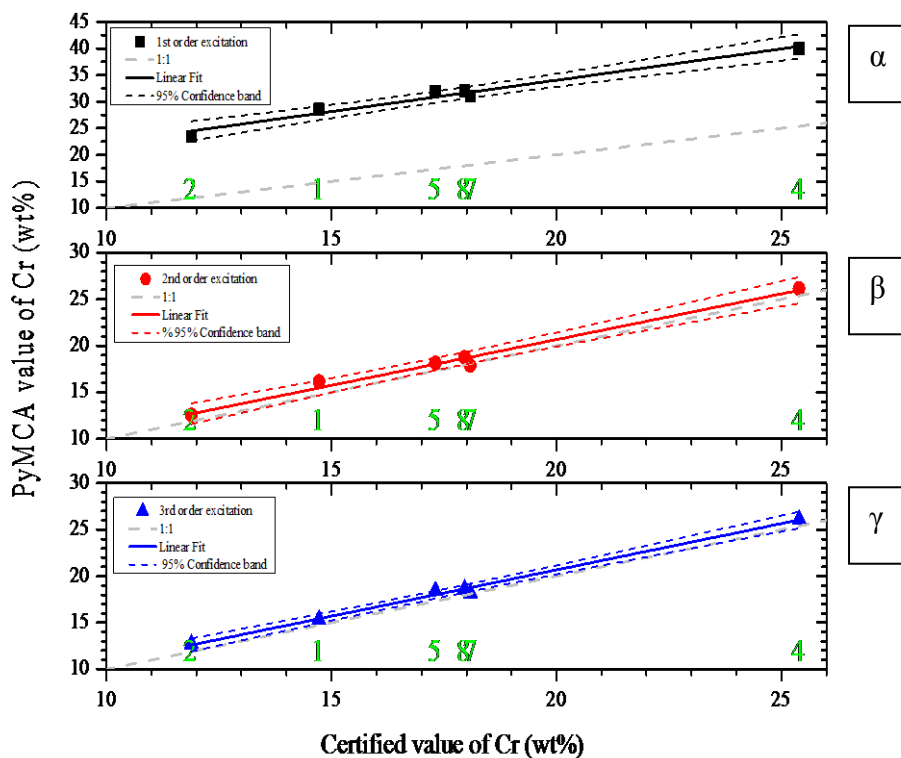
**Πίνακας 25.** Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS468 με το PyMCA.

Στοιχείο	Μετάβαση	Αρ. Μετρήσεων	Σφάλμα	Κατά βάρος συγκέντρωση (wt%)		
				Πρωτογενής φθορισμός	Δευτερογενής φθορισμός	Τριτογενής φθορισμός
Cr	Kα	1.18E+05	3.49E+02	31.99%	18.72%	18.62%
Mn	Kα	1.28E+04	2.41E+02	2.27%	2.11%	2.09%
Fe	Kα	3.37E+05	7.79E+02	83.37%	69.28%	68.96%
Ni	Kα	2.84E+04	1.67E+02	8.57%	8.44%	8.43%

Στα σχήματα 89-92 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των ονομαστικών τιμών συγκεντρώσεων για τα πρότυπα κράματα, και των πειραματικών συγκεντρώσεων, όπως αυτές προκύπτουν κατά την ανάλυση με το λογισμικό PyMCA [29,36] για τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα, ήτοι λαμβάνοντας υπόψη πρωτογενή, δευτερογενή και τριτογενή φαινόμενα φθορισμού.

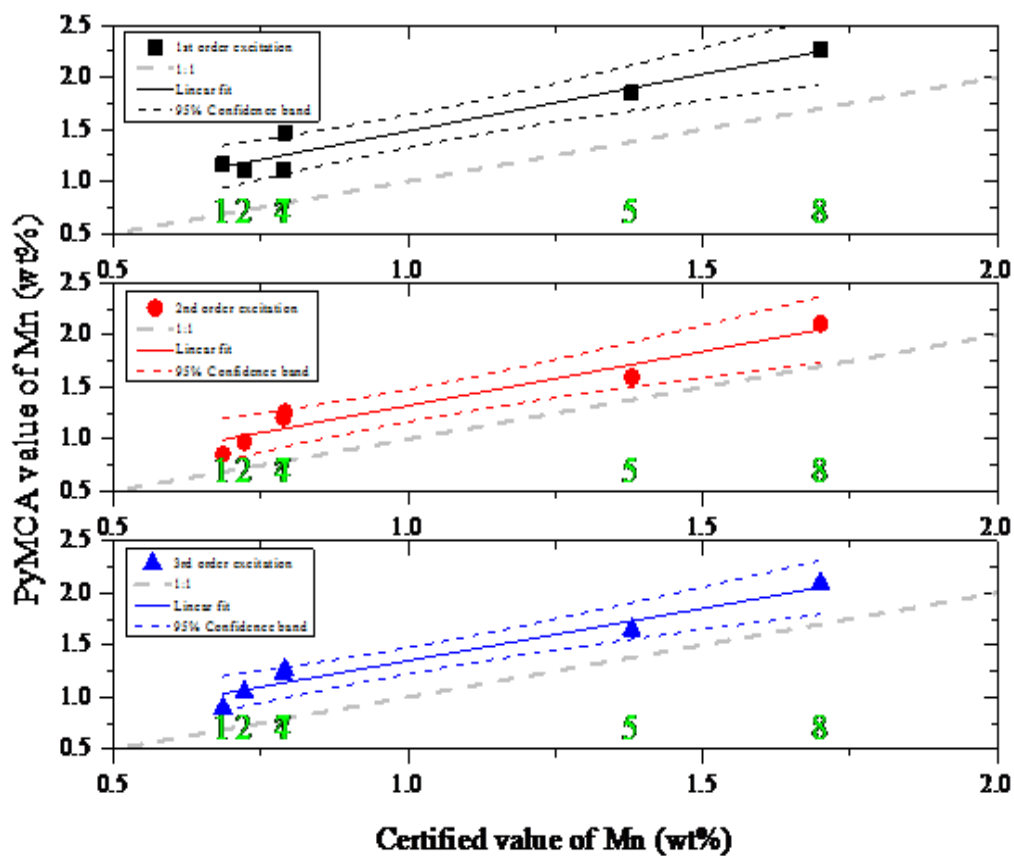
Στο Σχήμα 89α τα σημεία με τις μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν στις υπολογισμένες συγκεντρώσεις χρωμίου με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων Χ στα έξι πρότυπα μεταλλικά κράματα. Η συνεχής μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στη βέλτιστη ευθεία, και οι διακεκομμένες για δύο τυπικές αποκλίσεις από τη μέση τιμή (95%.) Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με πειραματική τιμή ίση με την ονομαστική. Παρατηρούμε ότι λαμβάνοντας υπόψη μόνο φαινόμενα πρωτογενή φθορισμού υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τις ονομαστικές τιμές των συγκεντρώσεων για το στοιχείο του Cr. Στα σχήματα 89β και 89γ, παρατηρούμε αυτή η απόκλιση έχει μειωθεί σημαντικά, διότι έχουν συμπεριληφθεί δευτερογενή και τριτογενή φαινόμενα φθορισμού.

Τα στοιχεία τα οποία κυριαρχούν στα πρότυπα μεταλλικά κράματα είναι το χρώμιο (Cr), ο σίδηρος (Fe) και το νικέλιο (Ni). Για να ιονισθούν τα άτομα του χρωμίου χρειάζεται ενέργεια μεγαλύτερη από 5,989 keV. Οι Κ $\alpha$  φωτονικές μεταβάσεις του Fe και του Ni δίνουν χαρακτηριστικά φωτόνια ενέργειας 6,402 και 7,477 keV αντίστοιχα τα οποία είναι ικανά να ιονίσουν το Cr.

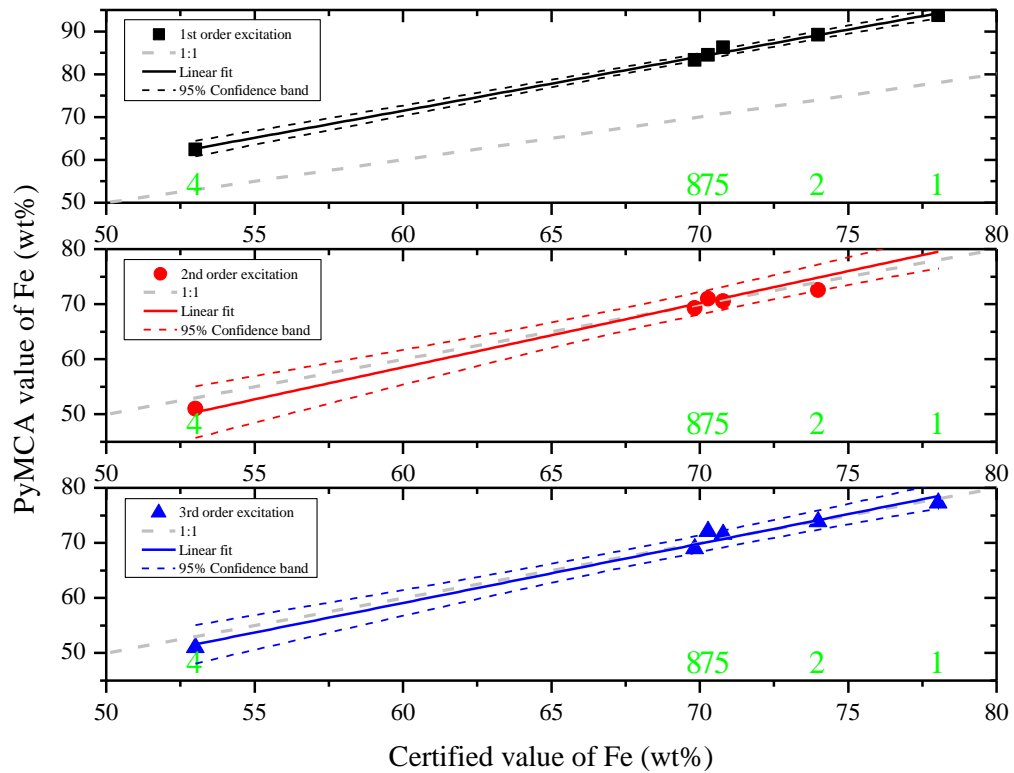


**Σχήμα 89.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του Cr (άξονας x) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας y). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (α), δευτερογενή ιονισμό (β), και τριτογενή ιονισμό (γ). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή.

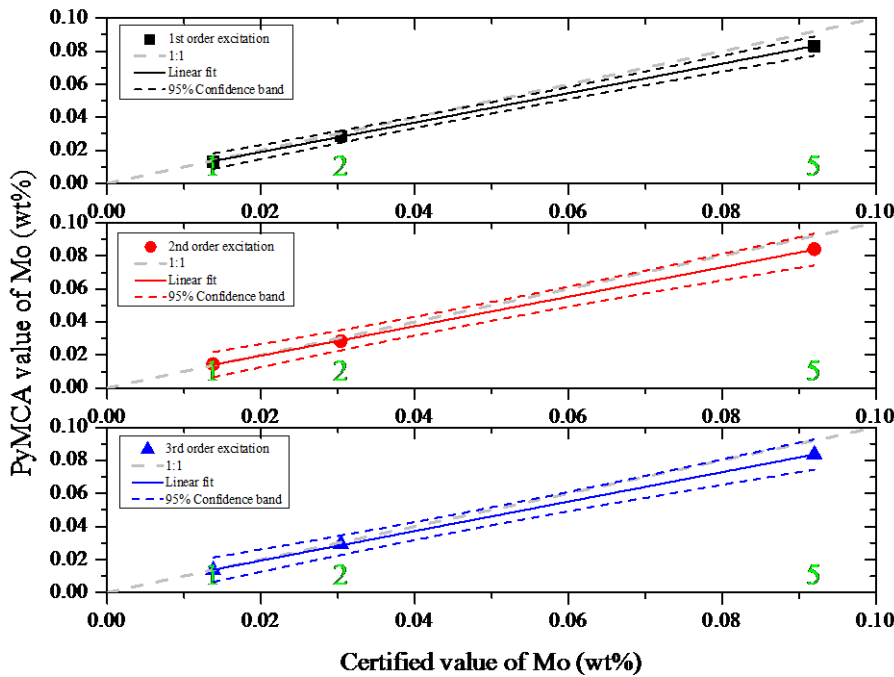
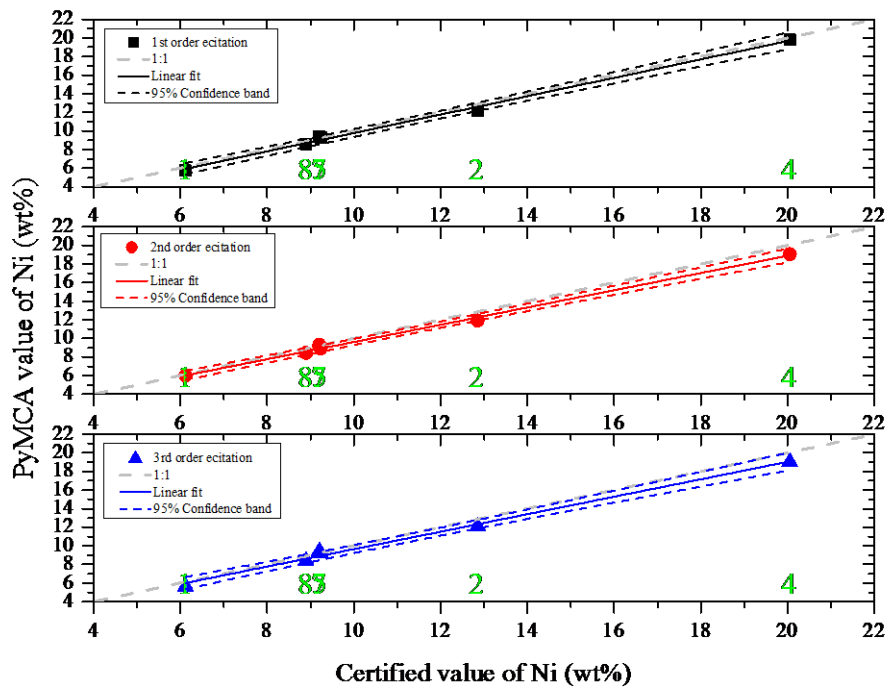




**Σχήμα 90.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του **Mn** (άξονας x) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας y). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή.



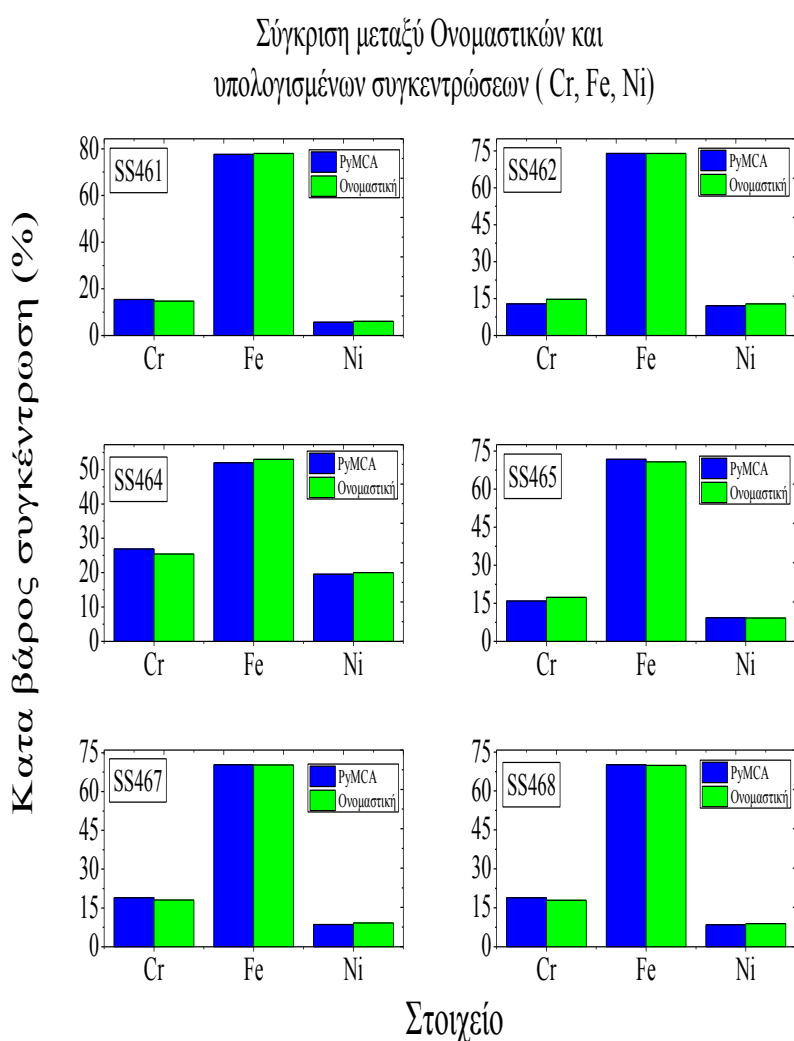
**Σχήμα 91.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του **Fe** (άξονας x) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας y). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκρίζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή.



**Σχήμα 92. Επάνω)** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Ni$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). **Κάτω)** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Mo$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή.

Στο Σχήμα 92 παρατηρούμε ότι στο νικέλιο και στο μολυβδένιο δεν υπάρχει αισθητή απόκλιση μεταξύ των ονομαστικών και πειραματικών τιμών συγκεντρώσεων, ανεξάρτητα του εφαρμοζόμενου φυσικού μοντέλου. Για να ιονισθούν τα στοιχεία του νικελίου και του μολυβδενίου χρειάζεται ενέργεια μεγαλύτερη από 8,333 και 19,99 keV αντίστοιχα. Οι Κα φωτονικές μεταβάσεις του Cr και του Fe δίνουν χαρακτηριστικά φωτόνια ενέργειας 5.414 και 6.402 keV αντίστοιχα τα οποία δεν είναι ικανά να ιονίσουν τα στοιχεία Ni και Mo.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων των ονομαστικών τιμών των δειγμάτων, και των συγκεντρώσεων που αναλύθηκαν με το φασματοσκόπιο M1-Mistral και το πρόγραμμα PyMCA λαμβάνοντας υπόψη τριτογενή φαινόμενα φθορισμού. Τα διαγράμματα στηλών παρουσιάζονται στο σχήμα 93.

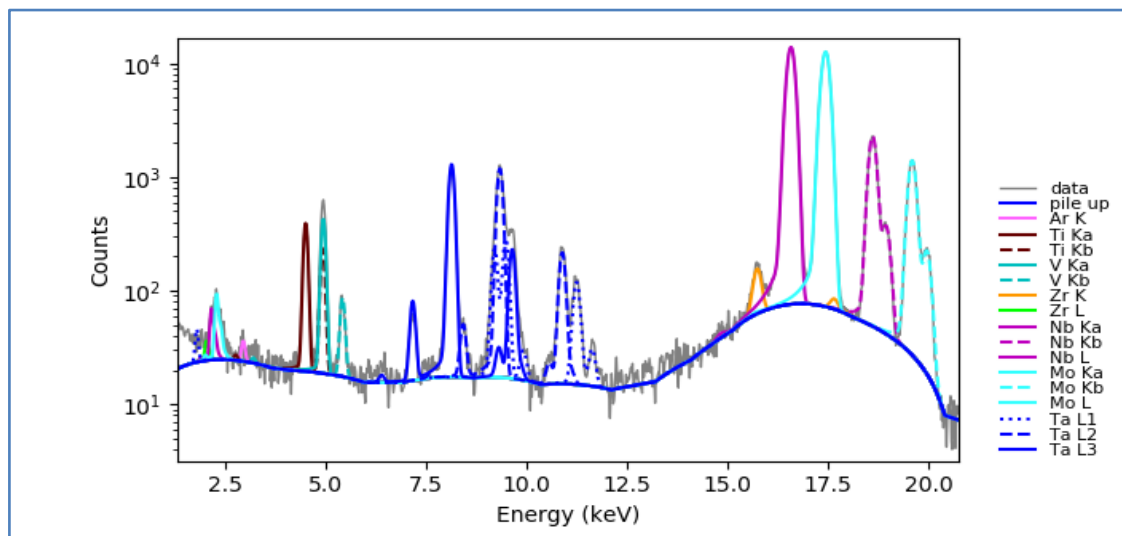


**Σχήμα 93.** Συγκρίσεις στοιχείων που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα πρότυπα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη τριτογενή φαινόμενα φθορισμού.

## Ανάλυση σε μεταλλικά κράματα Ti-V-Ta-Nb-Mo

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση -ποιοτική και ποσοτική- τεσσάρων μεταλλικών κραμάτων (High Entropy Alloys). Τα δείγματα μετρήθηκαν με το φασματοσκόπιο M1-Mistral της εταιρίας Brucker. Η ποιοτική αλλά και ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα PyMCA [29-36]. Τυπικό φάσμα εκπομπής ακτίνων X από τα μετρηθέντα δείγματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 94.

Από τα παραπάνω φάσματα, παίρνουμε πληροφορίες για τις εντάσεις των στοιχείων που υπάρχουν στα δείγματα καθώς και για τις κατά βάρος συγκεντρώσεις, με την βοήθεια του PyMCA. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και γίνεται σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων της ανάλυσης μεταξύ των μεθόδων XRF και EPMA.



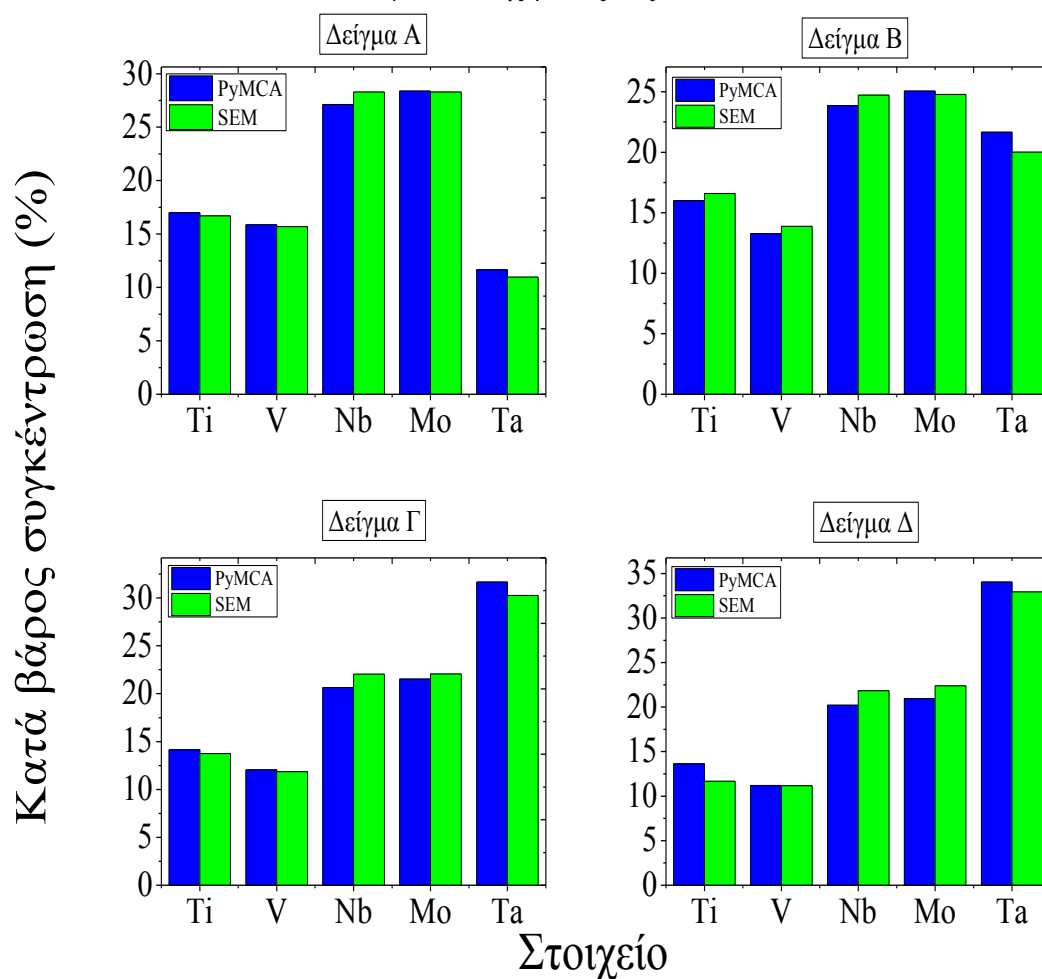
**Σχήμα 94.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του μεταλλικού κράματος με κωδική ονομασία Arg\_02. Η γραμμή σημείων με το γκριζό χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος το οποίο μετρήθηκε με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X, ενώ οι χρωματισμένες γραμμές αντιστοιχούν στο fit (προσαρμογή της ενεργούς καμπύλης) για τον υπολογισμό της έντασης και των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στο κράμα. Το υπόβαθρο, το οποίο έχει αφαιρεθεί, αντιστοιχεί στην μπλε γραμμή. Παρατηρούνται οι κορυφές μεταβάσεων K και L των στοιχείων, Ti, V, Ta, Nb και Mo καθώς και η πρόσμιξη Zr στον ανιχνευτή του φασματοσκοπίου στα 15,77 keV.

**Πίνακας 26.** Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης δειγμάτων Ti-V-Ta-Nb-Mo με βάση τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αποτελέσματα ηλεκτρονικά επαγόμενης φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων-X (EPMA).

Στοιχείο	Μετάβαση	Πλήθος φωτονίων	Κατά βάρος συγκέντρωση (%)		
			Ονομαστική	XRF	EPMA
<b>Δείγμα Α</b>					
Ti	Kα	2.81E+03 ± 5.94E+01	14.70	16.9	16.7
V	Kα	3.74E+03 ± 6.59E+01	15.63	15.8	15.7
Nb	Kα	1.77E+05 ± 4.79E+02	28.52	27.1	28.3
Mo	Kα	1.68E+05 ± 4.80E+02	29.45	28.4	28.3
Ta	La	1.40E+04 ± 1.23E+02	11.69	11.65	10.97
<b>Δείγμα Β</b>					
Ti	Kα	2.56E+03 ± 5.65E+01	13	16.0	16.6
V	Kα	3.02E+03 ± 5.97E+01	13.83	13.28	13.88
Nb	Kα	1.38E+05 ± 4.04E+02	25.24	23.87	24.73
Mo	Kα	1.34E+05 ± 4.07E+02	26.06	25.05	24.78
Ta	La	2.46E+04 ± 1.64E+02	21.85	21.66	20.01
<b>Δείγμα Γ</b>					
Ti	Kα	2.26E+03 ± 5.29E+01	11.52	14.14	13.75
V	Kα	2.73E+03 ± 5.63E+01	12.26	12.05	11.86
Nb	Kα	1.10E+05 ± 3.40E+02	22.37	20.63	22.03
Mo	Kα	1.07E+05 ± 3.37E+02	23.1	21.52	22.06
Ta	La	3.51E+04 ± 1.93E+02	30.74	31.65	30.25
<b>Δείγμα Δ</b>					
Ti	Kα	2.26E+03 ± 5.29E+01	10.22	13.62	11.67
V	Kα	2.48E+03 ± 5.41E+01	10.87	11.18	11.18
Nb	Kα	1.04E+05 ± 3.30E+02	19.82	20.21	21.84
Mo	Kα	1.01E+05 ± 3.22E+02	20.47	20.96	22.4
Ta	La	3.71E+04 ± 2.02E+02	38.61	34.03	32.94

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων που αναλύθηκαν με το φασματοσκόπιο M1- Mistral και το πρόγραμμα PyMCA και των συγκεντρώσεων που αναλύθηκαν ηλεκτρονικά επαγόμενης φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων-X (EPMA) σε διαγράμματα στηλών. Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 95.

Σύγκριση αποτελεσμάτων κατά βάρους συγκέντρωσης μεταξύ PyMCA και SEM

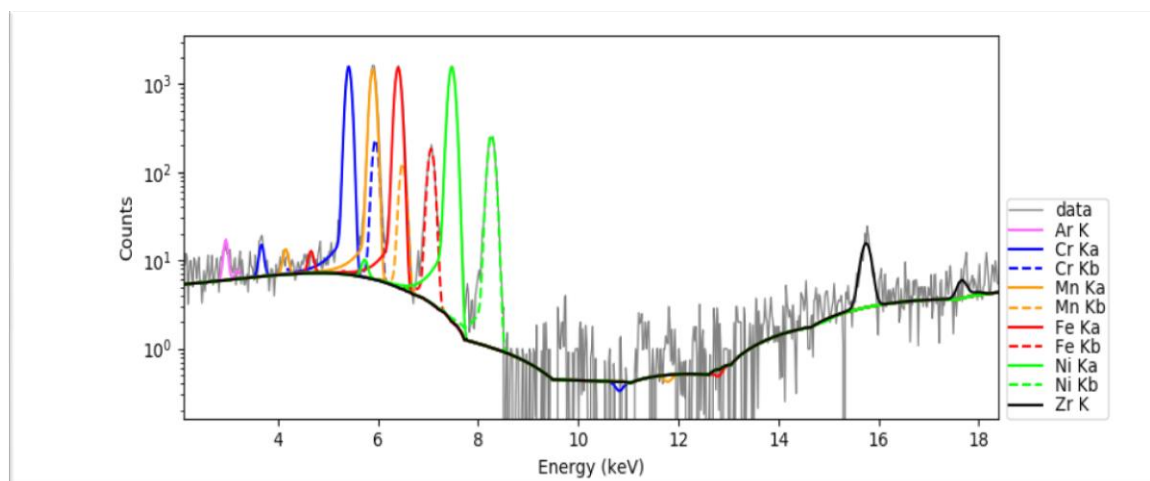


Σχήμα 95. Σύγκριση των στοιχειακών συγκεντρώσεων με βάση τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και ηλεκτρονικά επαγόμενη εκπομπή ακτίνων-X (EPMA).

## Ανάλυση σε μεταλλικά κράματα Al-Cr-Mn-Fe-Ni

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση -ποιοτική και ποσοτική- έξι μεταλλικών δειγμάτων με σύσταση Al-Cr-Mn-Fe-Ni. Τα δείγματα μετρήθηκαν με το φασματοσκόπιο M1 Mistral της εταιρίας Bruker για 30 δευτερόλεπτα.

Η ποιοτική αλλά και ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα PyMCA [29-36]. Ένα τυπικό φάσμα εκπομπής ακτίνων X από τα μετρηθέντα δείγματα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

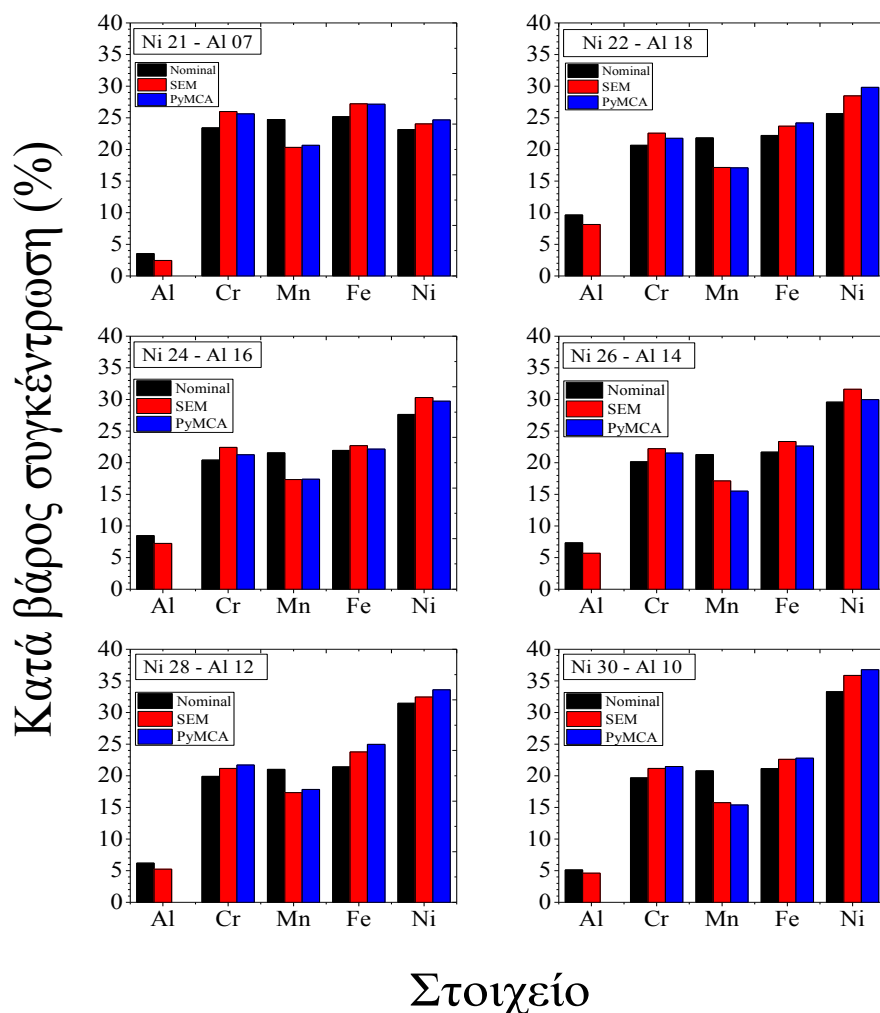


**Σχήμα 96.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του μεταλλικού δείγματος με κωδική ονομασία Ni21-Al7. Η γραμμή σημείων με το γκρίζο χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος το οποίο μετρήθηκε με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X, ενώ οι χρωματισμένες γραμμές αντιστοιχούν στο fit αντιστοιχεί στο fit (προσαρμογή της ενεργούς καμπύλης) για τον υπολογισμό της έντασης και των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στο κράμα. Το υπόβαθρο, το οποίο έχει αφαιρεθεί, αντιστοιχεί στην μαύρη γραμμή. Οι μεταβάσεις των στοιχείων που φαίνονται στη γραφική παράσταση είναι οι Ka και Kb των Cr, Mn, Fe και Ni. Οι μεταβάσεις του Al δε μπορούν να ανιχνευτούν από το φασματοσκόπιο M1-Mistral. Κάτω απ' τα 5 keV παρουσιάζονται επίσης και οι κορυφές διαφυγής των στοιχείων Cr, Mn και Fe.



Από τα φάσματα που μελετήθηκαν, παίρνουμε πληροφορίες για τις εντάσεις των στοιχείων που υπάρχουν στα δείγματα καθώς και για τις κατά βάρους συγκεντρώσεις με την βοήθεια του PyMCA. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες και γίνεται σύγκριση μεταξύ των συγκεντρώσεων της ανάλυσης απ' το PyMCA, των συγκεντρώσεων από φασματοσκόπιο EDX-SEM και των ονομαστικών (nominal) συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη δημιουργία των μεταλλικών κραμάτων στο εργαστήριο.

### Σύγκριση μεταξύ ονομαστικών και πειραματικών συγκεντρώσεων (XRF & EPMA)



**Σχήμα 97.** Σύγκριση των ονομαστικών στοιχειακών συγκεντρώσεων με τις εξαγόμενες τιμές από τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και ηλεκτρονικά επαγόμενη εκπομπή ακτίνων-X (EPMA).

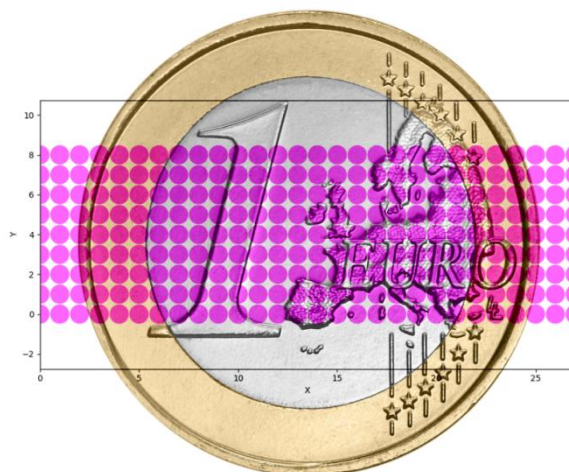
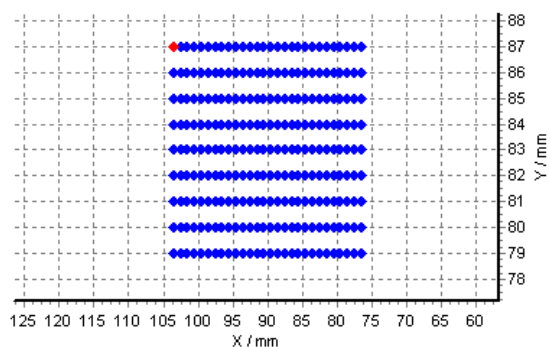
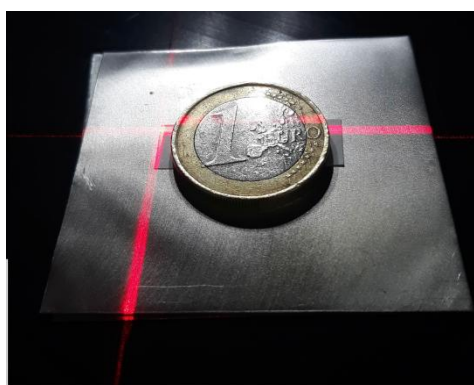
**Πίνακας 27.** Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης του δείγματος.

Στοιχείο	Μετάβαση	Counts	Κατά βάρος συγκέντρωση (%)			
			Ονομαστική	XPF	EPMA	
<b>Ni21-AI7</b>						
Al	-	-	-	3.5	-	2.45
Cr	Kα	1.29E+04	1.19E+02	23.4	25.63	25.98
Mn	Kα	1.34E+04	2.09E+02	24.7	20.67	20.34
Fe	Kα	1.23E+04	1.39E+02	25.2	27.15	27.20
Ni	Kα	1.01E+04	1.06E+02	23.1	24.68	24.03
<b>Ni22-AI18</b>						
Al	-	-	-	9.7	-	8.13
Cr	Kα	1.10E+04	1.06E+02	20.7	21.76	22.56
Mn	Kα	1.12E+04	1.85E+02	21.8	17.11	17.15
Fe	Kα	1.19E+04	1.30E+02	22.2	24.20	23.69
Ni	Kα	1.30E+04	1.18E+02	25.7	29.82	28.47
<b>Ni24-AI16</b>						
Al	-	-	-	8.5	-	7.23
Cr	Kα	1.07E+04	2.16E+02	20.4	21.27	22.44
Mn	Kα	1.15E+04	2.80E+02	21.5	17.40	17.35
Fe	Kα	1.09E+04	2.36E+02	21.9	22.15	22.68
Ni	Kα	1.32E+04	2.30E+02	27.6	29.72	30.30
<b>Ni26-AI14</b>						
Al	-	-	-	7.3	-	5.69
Cr	Kα	1.08E+04	3.34E+02	20.2	21.54	22.21
Mn	Kα	1.02E+04	3.59E+02	21.3	15.52	17.13
Fe	Kα	1.10E+04	3.60E+02	21.7	22.63	23.34
Ni	Kα	1.33E+04	4.20E+02	29.6	29.97	31.63
<b>Ni28-AI12</b>						
Al	-	-	-	6.2	-	5.23
Cr	Kα	1.10E+04	1.07E+02	19.9	21.71	21.18
Mn	Kα	1.18E+04	1.90E+02	21.0	17.85	17.35
Fe	Kα	1.27E+04	1.36E+02	21.4	24.97	23.78
Ni	Kα	1.50E+04	1.26E+02	31.5	33.59	32.47
<b>Ni30-AI10</b>						
Al	-	-	-	5.11	-	4.60
Cr	Kα	1.09E+04	1.06E+02	19.67	21.46	21.16
Mn	Kα	1.03E+04	1.76E+02	20.77	15.40	15.75
Fe	Kα	1.18E+04	1.30E+02	21.15	22.77	22.61
Ni	Kα	1.71E+04	1.36E+02	33.31	36.77	35.88

# Απεικονιστική φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ

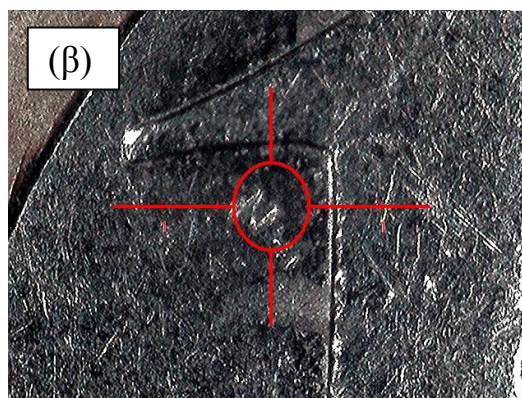
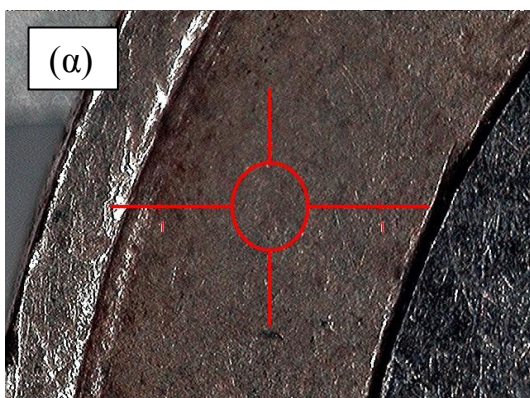
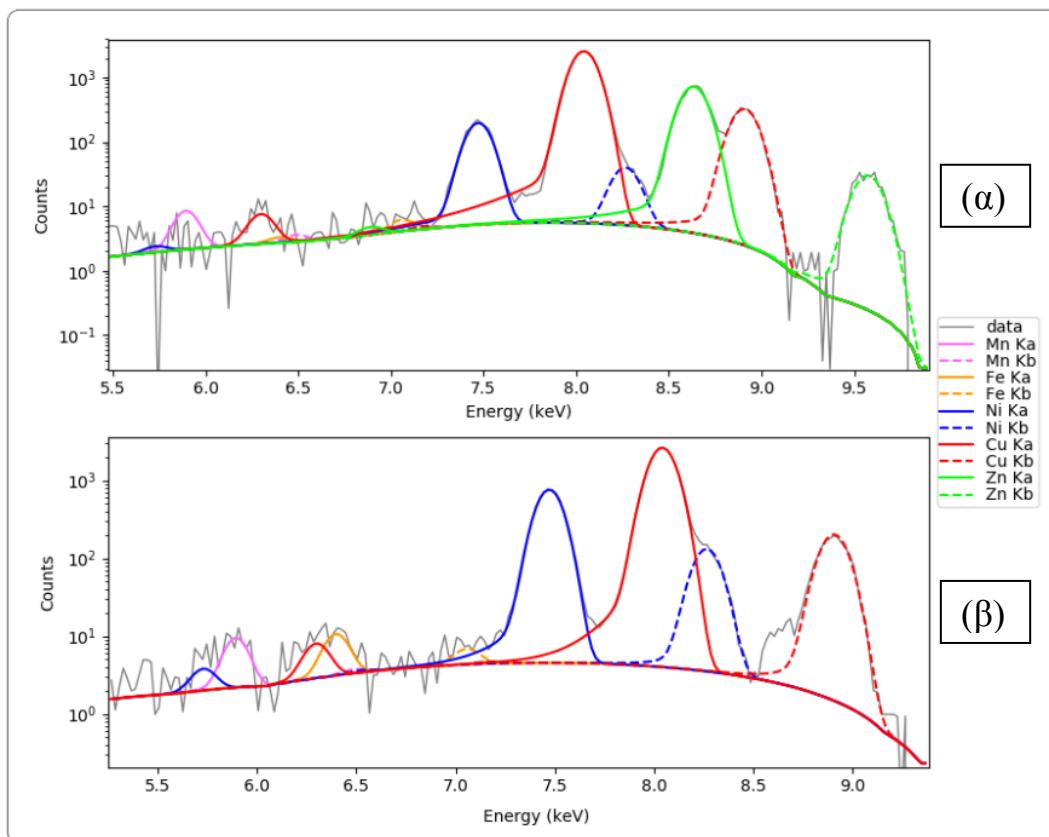
## Μελέτη του νομίσματος του 1 Ευρώ

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η χαρτογράφηση του νομίσματος του 1 Ευρώ με το φασματοσκόπιο M1 Mistral σε 252 σημεία του (27 mm x 8 mm). Το βήμα σάρωσης ήταν 1 mm και στους δύο άξονες (x και y), η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 700 μm και η κάθε μέτρηση είχε διάρκεια 5 δευτερόλεπτα. Κάτω από το νόμισμα τοποθετήθηκε ένα φύλλο αλουμινίου για την αποκοπή της ακτινοβολίας υποστρώματος προερχόμενης από την τράπεζα-δειγματοφορέα.



**Σχήμα 98.** Αριστερά) Το νόμισμα που χαρτογραφήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Η περιοχή χαρτογράφησης οριοθετείται από το χαρτί, κάτω από το νόμισμα, όπως φαίνεται στην εικόνα. Δεξιά) Η δημιουργία της περιοχής χαρτογράφησης με το λειτουργικό πρόγραμμα του φασματοσκοπίου. Οι διαστάσεις που δημιουργήθηκαν ήταν x: 27 mm και y: 8 mm. Κάτω) Η περιοχή χαρτογράφησης του νομίσματος χρησιμοποιώντας τη κυκλική μάσκα διαμέτρου 700 μm.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται δύο φάσματα, ένα από τον εξωτερικό δακτύλιο του νομίσματος, και ένα από τον εσωτερικό. Παρατηρούμε ότι τα στοιχεία τα οποία κυριαρχούν στο νόμισμα είναι τα Cu, Zn, Ni, Fe και Mn.



**Σχήμα 99.** Τα δύο φάσματα φθορισμού ακτίνων X από ένα εσωτερικό, και ένα εξωτερικό σημείο μέτρησης για το νόμισμα του ενός Ευρώ, άξονας x : Ενέργεια (keV) και άξονας y: Πλήθος φωτονίων (Counts), στα οποία έχει γίνει εφαρμογή προσαρμογής καμπυλών. Παρατηρούμε ότι στον εξωτερικό δακτύλιο (α) κυριαρχούν τα στοιχεία Cu, Zn, Ni. Επίσης παρατηρείται σε μικρή ποσότητα και το στοιχείο του Mn. Στον εσωτερικό δακτύλιο (β) κυριαρχούν τα στοιχεία Cu και Ni ενώ ο ψευδάργυρος απουσιάζει. Επίσης παρατηρούνται σε μικρότερες ποσότητες και στοιχεία Fe και Mn.

## Διαγράμματα Contour – Ανάλυση PyMCA

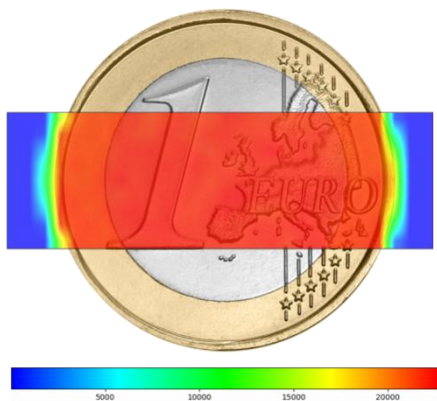
Στο Σχήμα 100 παρουσιάζονται οι χαρτογραφήσεις των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο νόμισμα του ενός Ευρώ. Κάθε σημείο της χαρτογράφησης αντιστοιχεί και σε ένα φάσμα φθορισμού (Σχήμα 98). Στο συγκεκριμένο πείραμα έχουν μετρηθεί 252 σημεία και έχουν αναλυθεί ισάριθμα φάσματα φθορισμού ακτίνων Χ, με προσαρμογή καμπυλών (batch fitting mode), με τη βοήθεια του προγράμματος PyMCA. Η απεικόνιση των χαρτογραφήσεων επάνω στο νόμισμα του 1 ευρώ πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Adobe Photoshop 9 για την καλύτερη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

Παρατηρούμε ότι η Κα μετάβαση του χαλκού είναι κατανεμημένη ισότροπα σε όλη την περιοχή σάρωσης του νομίσματος. Η συγκέντρωση του χαλκού στο νόμισμα του ενός ευρώ αντιστοιχεί σε 75 wt%. Η Κβ μετάβαση του χαλκού είναι σημαντικά μειωμένη στον εσωτερικό δακτύλιο του νομίσματος αλλά όχι στον εξωτερικό και αυτό οφείλεται σε ισχυρά φαινόμενα μήτρας στο κράμα CuNi, στον εσωτερικό δακτύλιο του ενός ευρώ όπως αναλύεται στο Σχήμα 101, με τη χρήση του λογισμικού προσομοιώσεις Monte Carlo XMI-MSIM .

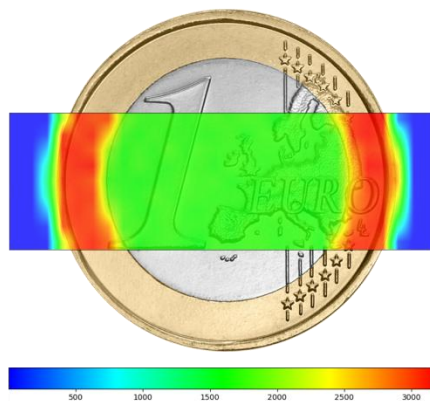
Το νικέλιο βρίσκεται και στον εξωτερικό δακτύλιο και στον εσωτερικό δίσκο σε συγκεντρώσεις 5% wt (εξωτερικός) και 25% wt (εσωτερικός). Από το διάγραμμα στο Σχήμα 100 παρατηρούμε μειωμένη κατανομή της Κα μετάβασης Ni στον εξωτερικό, και αυξημένη κατανομή στο εσωτερικό δίσκο. Ο ψευδάργυρος συναντάται μόνο στον εξωτερικό δακτύλιο του νομίσματος και σε συγκεντρώσεις 20% wt.

Τα στοιχεία του σιδήρου και του μαγγανίου είναι ίχνη τα οποία συναντώνται κυρίως στον εσωτερικό δακτύλιο του νομίσματος, και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στον εξωτερικό. Από το Σχήμα 100 παρατηρούμε την αυξημένη κατανομή των Κα μεταβάσεων Fe και Mn στον εσωτερικό δακτύλιο του νομίσματος.

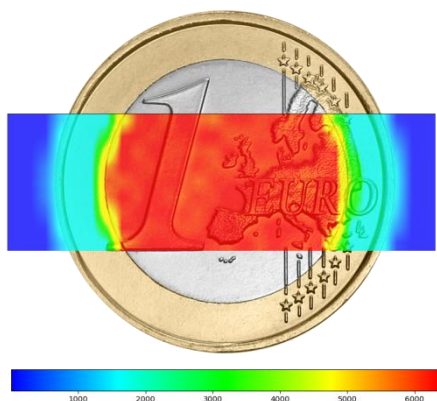
Cu K $\alpha$



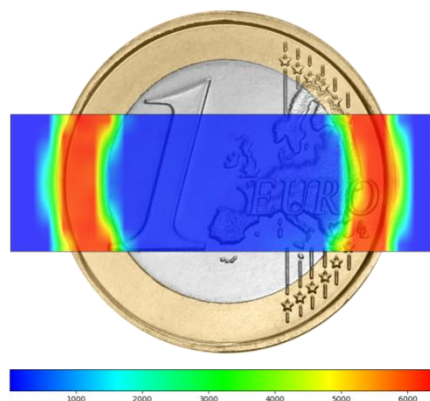
Cu K $\beta$



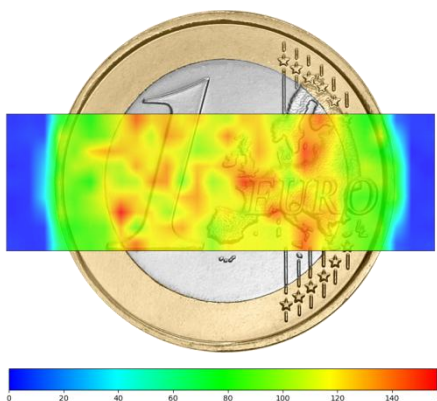
Ni K $\alpha$



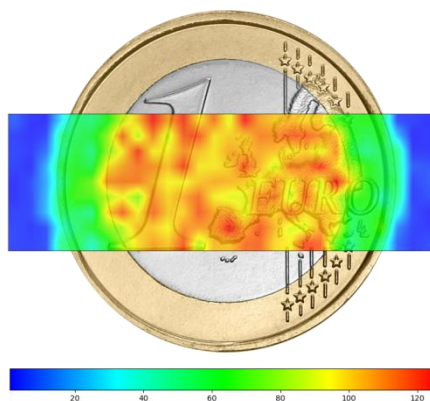
Zn K $\alpha$



Fe K $\alpha$



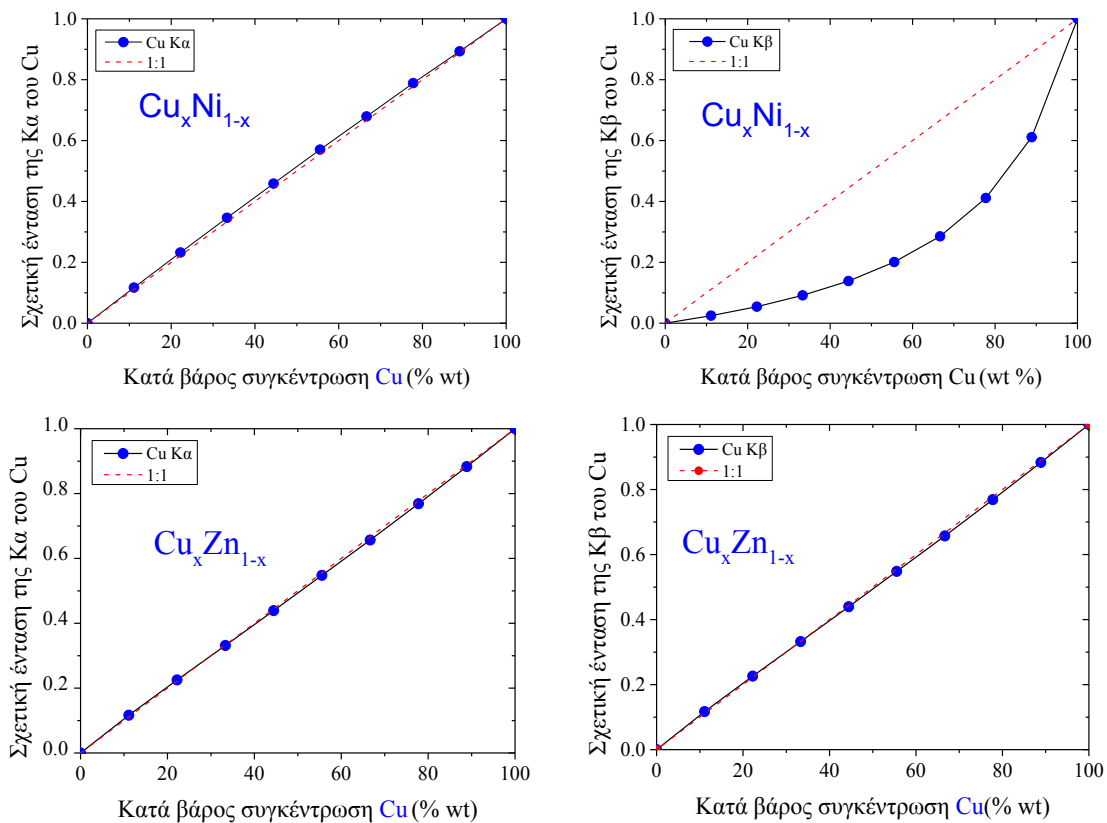
Mn K $\alpha$



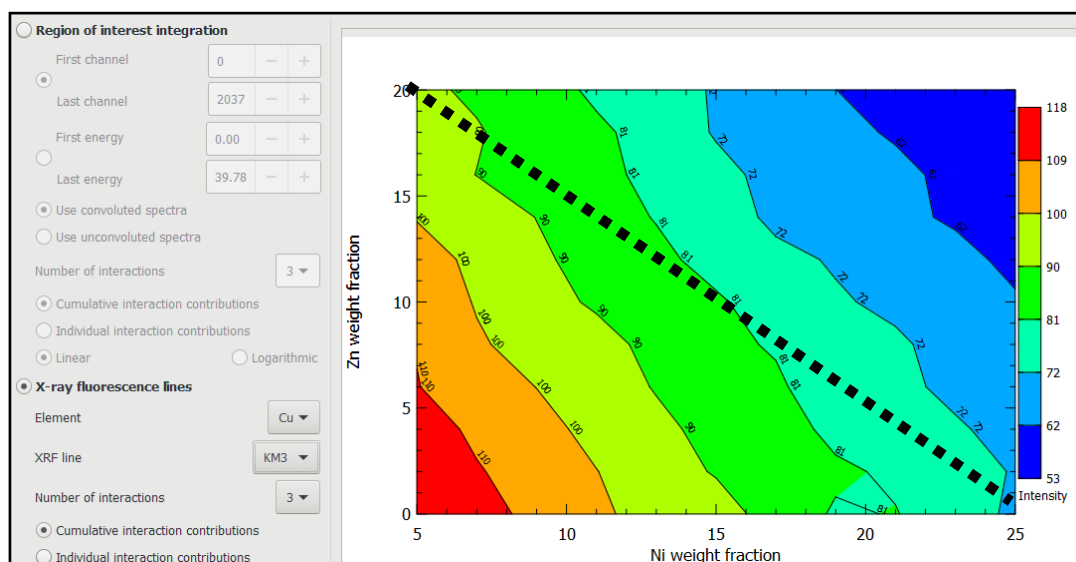
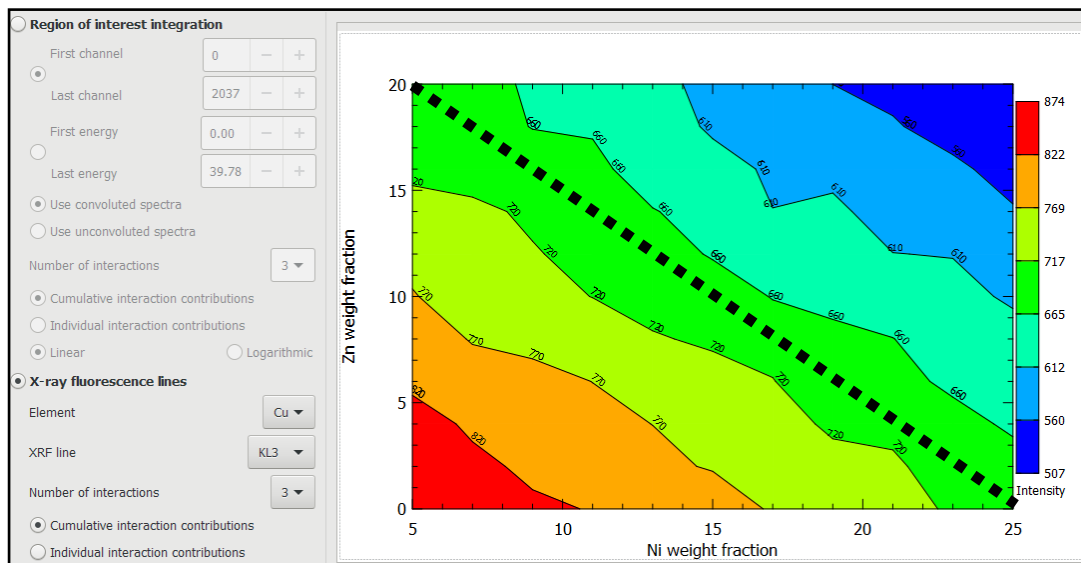
Σχήμα 100. Στοιχειακή χαρτογράφηση στο νόμισμα του 1 €.

Η κανονικοποιημένη ένταση των Κα και Κβ μεταβάσεων του Cu δίνεται στο Σχήμα 101, όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος XMI-MSIM. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί για τα δυαδικά συστήματα CuNi και CuZn. Η ένταση της Κα του Cu αυξάνει γραμμικά και είναι ανάλογη με την κατά βάρος συγκέντρωση του Cu και στα δύο κράματα. Αντίθετα, η ένταση της Κβ του Cu μεταβάλλεται μη γραμμικά με την κατά βάρος συγκέντρωση του Cu, στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος CuNi. Αυτό οφείλεται σε ισχυρά φαινόμενα μήτρας.

Στο Σχήμα 102 δίνονται οι εντάσεις των Κα και Κβ μεταβάσεων του Cu για το τριαδικό κράμα CuNiZn. Οι συγκεντρώσεις του Zn μεταβάλλονται στην περιοχή από 0-20%, ενώ οι συγκεντρώσεις του Ni στην περιοχή από 5-25%.



**Σχήμα 101.** Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo για τις Κα και Κβ μεταβάσεις του Cu. Επάνω) Σχετική ένταση των Κ μεταβάσεων του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο ομογενές δυαδικό σύστημα Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>. Κάτω) Σχετική ένταση των Κ μεταβάσεων του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο ομογενές δυαδικό σύστημα Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>.

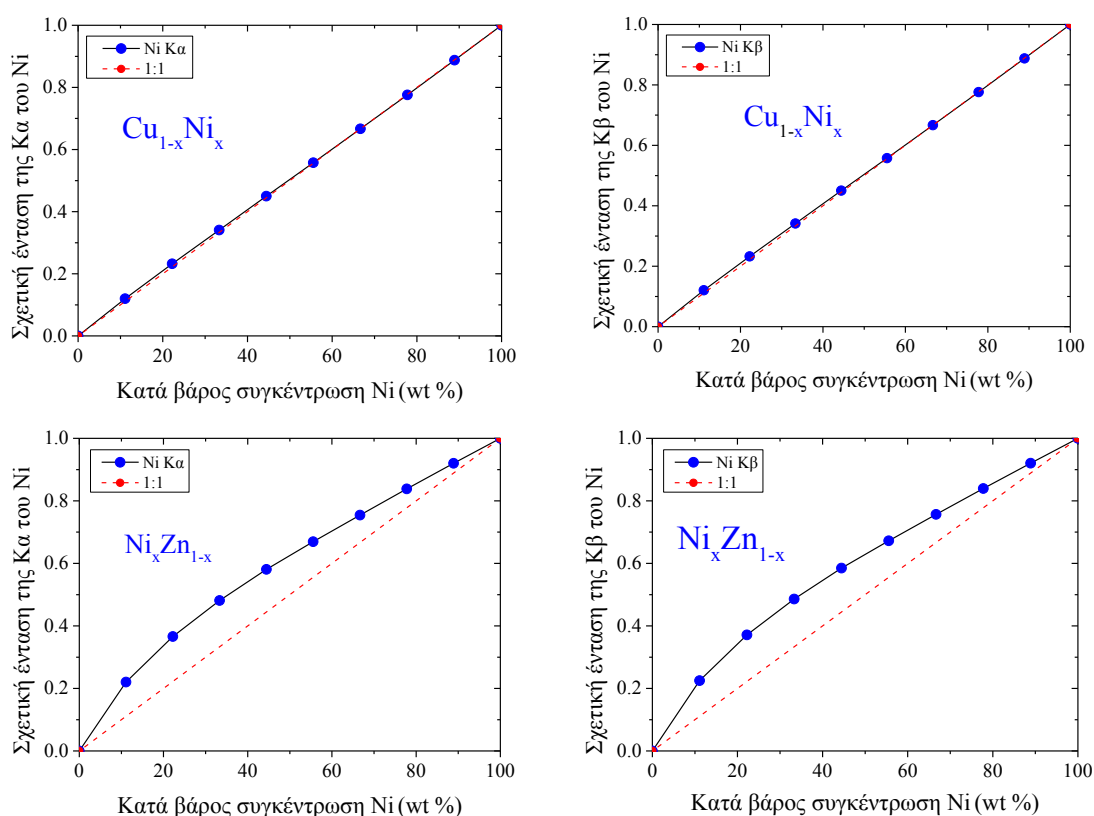


**Σχήμα 102.** Επάνω) Cu Ka σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni και Zn στο κράμα NiCuZn. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε κράματα  $Ni_xCu_{0.75}Zn_y$ , δηλαδή 75% κατά βάρος Cu και το άθροισμα Ni και Zn είναι 25%. Κάτω) Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε κράματα  $Ni_xCu_{0.75}Zn_y$ , δηλαδή 75% κατά βάρος Cu και το άθροισμα Ni και Zn είναι 25%. (500 events, 10x10 (121) grind)



## Κατανομή Ni

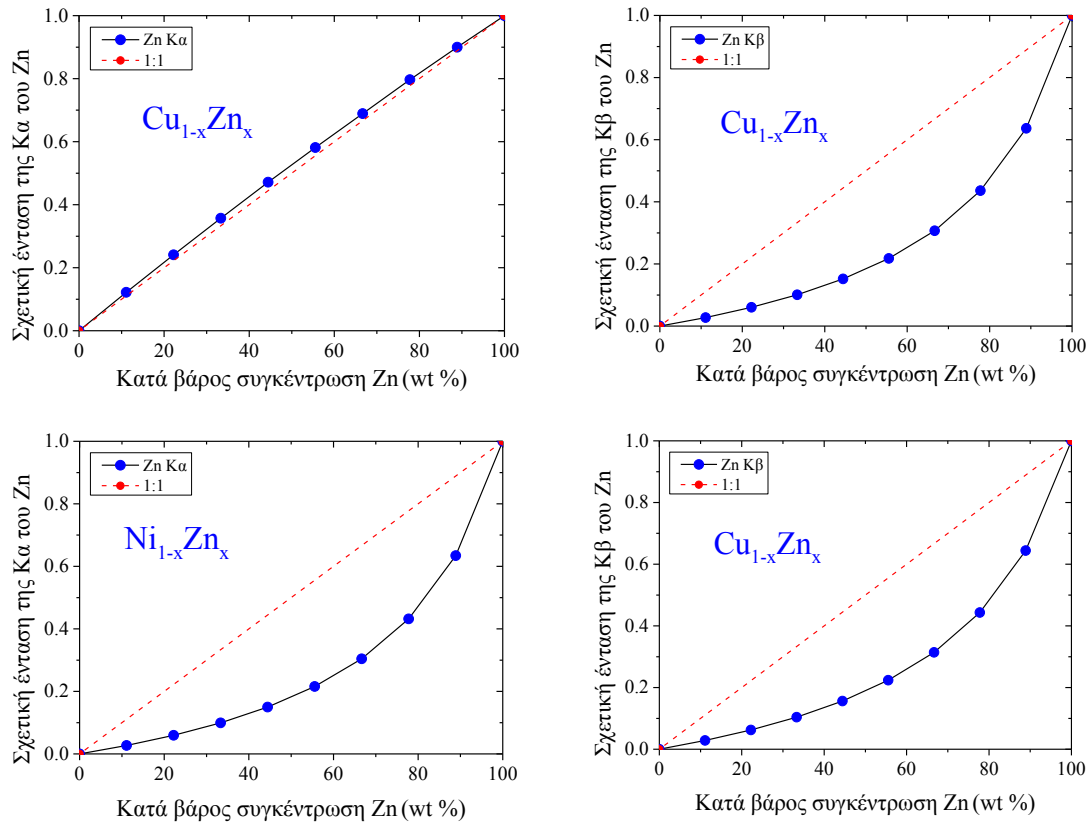
Η κανονικοποιημένη ένταση των Kα και Kβ μεταβάσεων του Ni δίνεται στο Σχήμα 103, όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος XMI-MSIM. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί για τα δυαδικά συστήματα NiCu και NiZn. Για το κράμα NiCu η ένταση των K μεταβάσεων του Ni αυξάνει γραμμικά με την κατά βάρος συγκέντρωση του Ni. Αντίθετα, η ένταση για το κράμα NiZn η ένταση των K μεταβάσεων του Ni αυξάνει μη-γραμμικά με την κατά βάρος συγκέντρωση του Ni, εξαιτίας φαινομένων μήτρας.



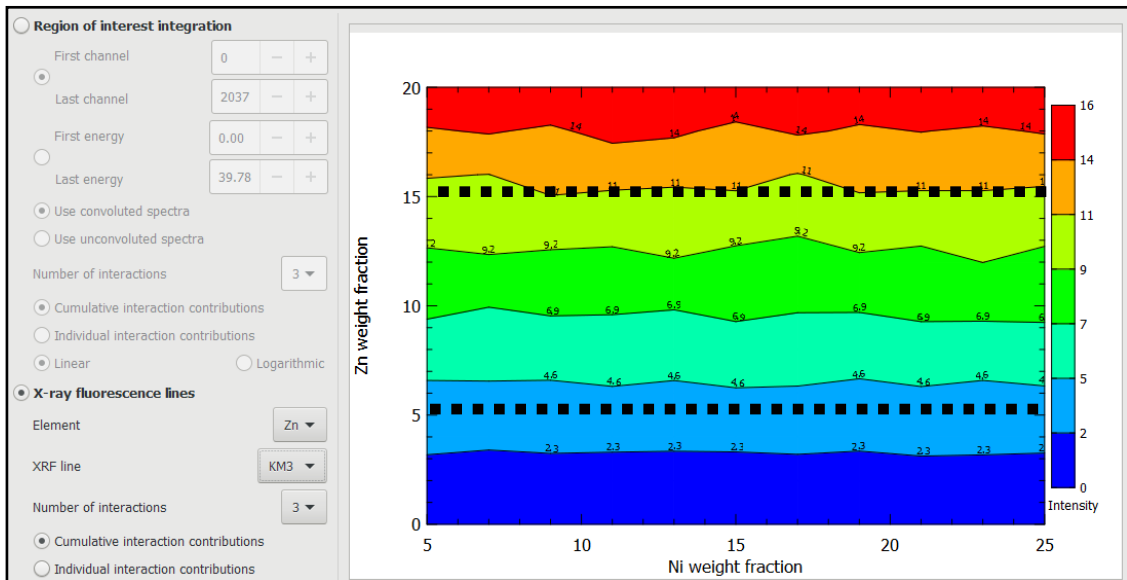
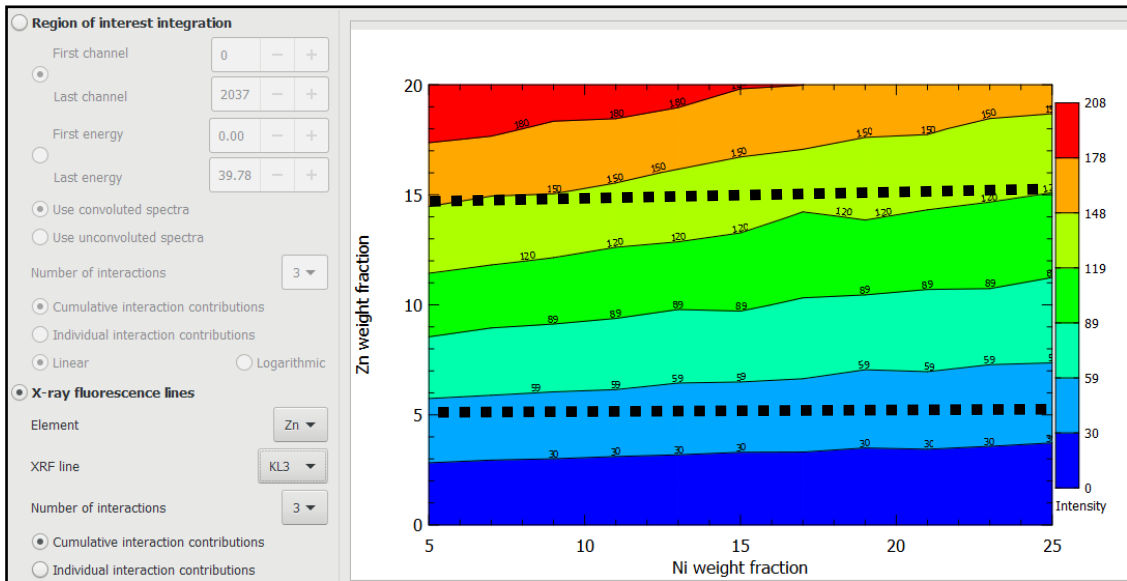
**Σχήμα 103.** Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo για τις Kα και Kβ μεταβάσεις του Ni. Επάνω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο ομογενές δυαδικό σύστημα Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>. Κάτω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni στο ομογενές δυαδικό σύστημα Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>.

## Κατανομή Zn

Η κανονικοποιημένη ένταση των Kα και Kβ μεταβάσεων του Zn δίνεται στο Σχήμα 104, όπως υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος XMI-MSIM. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί για τα δυαδικά συστήματα ZnNi και ZnCu. Στο Σχήμα 105 δίνονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το τριαδικό σύστημα CuNiZn.



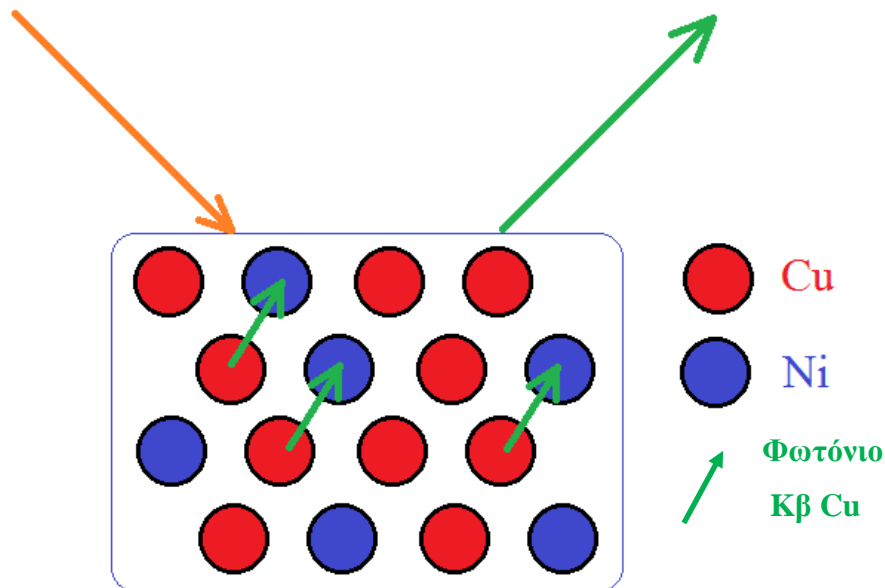
**Σχήμα 104.** Αποτελέσματα προσομοιώσεων του κώδικα XMI-MSIM για τις Kα και Kβ μεταβάσεις του Zn. Επάνω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Zn σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Zn στο ομογενές δυαδικό σύστημα  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ . Κάτω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Zn σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Zn στο ομογενές δυαδικό σύστημα  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x$ .



**Σχήμα 105.** Επάνω) Zn Ka σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni. Η ένταση παραμένει σταθερή σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni ( $Cu+Ni=100-Zn$ ). Κάτω Zn Kβ σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni. Η ένταση παραμένει σταθερή σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni ( $Cu+Ni=100-Zn$ . Ποιο σταθερή η Kβ από την Ka. Η Ka μετάβαση του Zn δεν είναι ικανή για να ιονίζει την Ka του Cu. Η Kβ μετάβαση του Zn, είναι ικανή για να ιονίζει την Ka του Cu.)

### Φαινόμενα μήτρας Cu Kβ

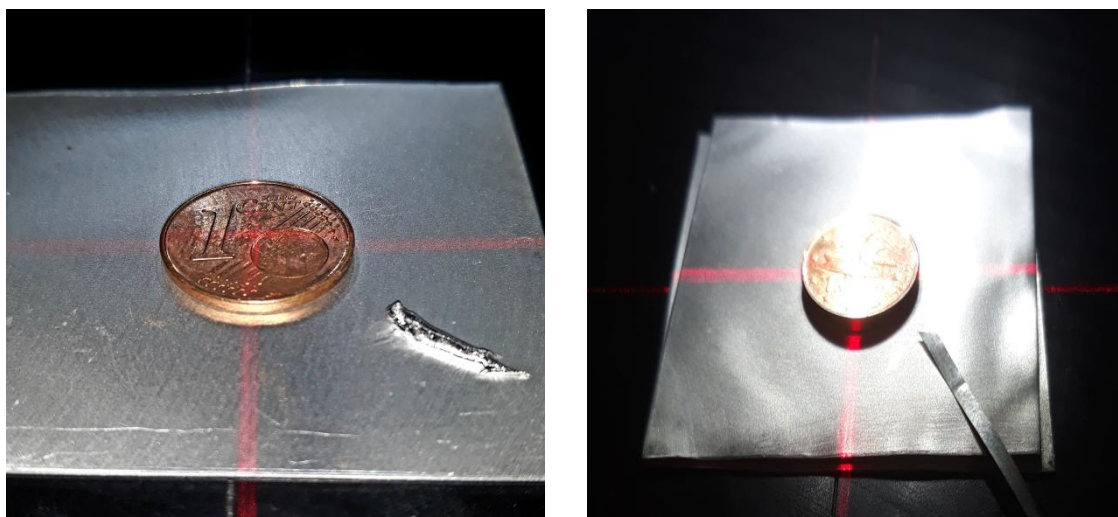
Στο νόμισμα του ενός Ευρώ, η Kβ μετάβαση του Cu είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με την Kα και αυτό συμβαίνει λόγω των φαινομένων μήτρας που συμβαίνουν στο κράμα CuNi. Για να ιονιστεί το Ni χρειάζεται ενέργεια μεγαλύτερη από 8.333 keV. Η Kα φωτονική μετάβαση του Cu δίνει χαρακτηριστικά φωτόνια ενέργειας 8.047 keV οπότε δεν είναι ικανή για να ιονίσει το νικέλιο. Όμως, τα χαρακτηριστικά φωτόνια της Kβ μετάβασης του Cu έχουν ενέργεια 8.904 keV και είναι ικανά να ιονίσουν το νικέλιο. Με αυτόν τον τρόπο η Kβ μετάβαση του Cu υπόκειται σε έντονη απορρόφηση στον εσωτερικό δακτύλιο του νομίσματος, όπου το νικέλιο αντιστοιχεί σε κατά βάρος συγκέντρωση 25%, ενώ στον εξωτερικό δακτύλιο που αντιστοιχεί σε 5% η απορρόφηση είναι σημαντικά μικρότερη.



**Σχήμα 106.** Φαινόμενα μήτρας τα οποία παρατηρούνται στον εσωτερικό δακτύλιο του ενός Ευρώ.

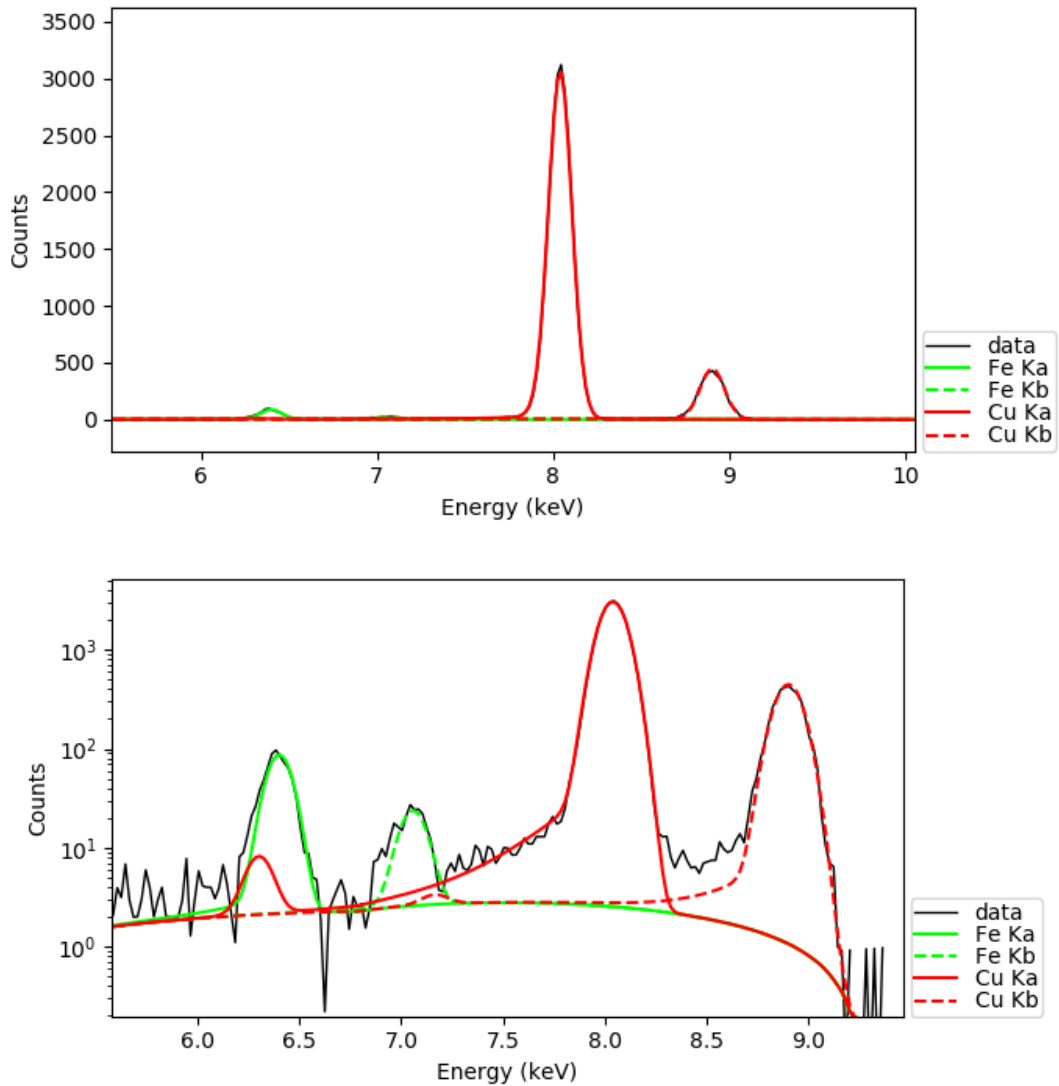
## Μελέτη του νομίσματος του 1 λεπτού του Ευρώ

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκαν οι χαρτογραφήσεις του νομίσματος του 1 λεπτού του ευρώ με το φασματοσκόπιο M1 Mistral σε 361 σημεία του (18 mm x 18 mm) και στις δύο όψεις του (εθνική και κοινή). Το βήμα σάρωσης ήταν 1 mm και στους δύο άξονες (x και y), η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 700 μm, ενώ η κάθε μέτρηση είχε διάρκεια 5 δευτερόλεπτα. Κάτω από το νόμισμα τοποθετήθηκε φύλλο καθαρού αλουμινίου για τη μείωση του θορύβου, ενώ στη μία γωνία του φύλλου αλουμινίου είχαν τοποθετηθεί καθαρό μεταλλικό Ga, και ένα κράμα CuBiSn, αντίστοιχα για τις δύο περιπτώσεις σάρωσης όπως φαίνονται στα ακόλουθα σχήματα.



**Σχήμα 107.** Οι δύο σαρώσεις 361 σημείων στο νόμισμα του ενός λεπτού του ευρώ. Δεξιά) Η σάρωση της επιφάνειας με την κοινή ευρωπαϊκή πλευρά και κάτω δεξιά το καθαρό Ga. Αριστερά) Η σάρωση της εθνικής πλευράς (τριήρης) και κάτω δεξιά το κράμα του CuBiSn.

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα PyMCA [29-36] χρησιμοποιώντας την επιλογή batch fitting. Κάθε σημείο της χαρτογράφησης αντιστοιχεί και σε ένα φάσμα φθορισμού ακτίνων X. Στο Σχήμα 108 παρουσιάζεται ένα φάσμα από ένα τυχαίο σημείο του νομίσματος του 1 λεπτού του ευρώ σε γραμμική και λογαριθμική κλίμακα. Το νόμισμα του 1 λεπτού του ευρώ το οποίο αποτελείται από μία επίστρωση χαλκού επάνω σε σίδηρο [37].



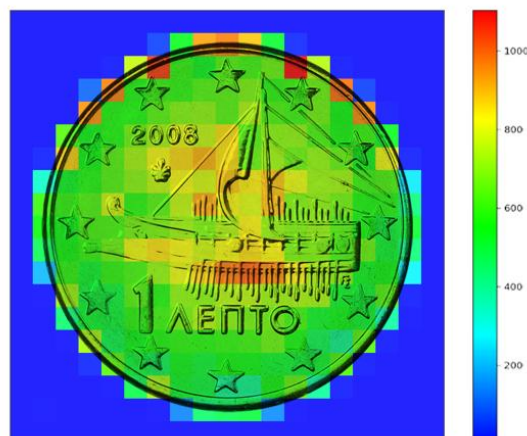
**Σχήμα 108.** Πάνω) Φάσμα του νομίματος του 1 λεπτού του ευρώ σε γραμμική κλίμακα. Κάτω) Το ίδιο φάσμα σε λογαριθμική κλίμακα, όπου παρατηρείται ότι η κορυφή διαφυγής του χαλκού (6,307 keV) επικαλύπτεται από την Ka μετάβαση του σιδήρου. (6,402 keV).

Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα Contour τα οποία, μετά τη διαδικασία Batch fitting μορφοποιήθηκαν με το πρόγραμμα RGB corellator του PyMCA [29-36].

1 Cent Cu Ka - Εθνική όψη

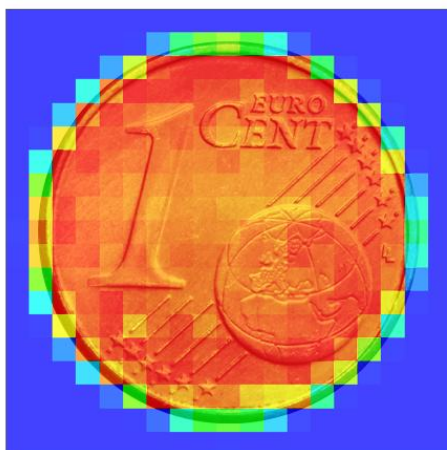


1 Cent Fe Ka - Εθνική όψη

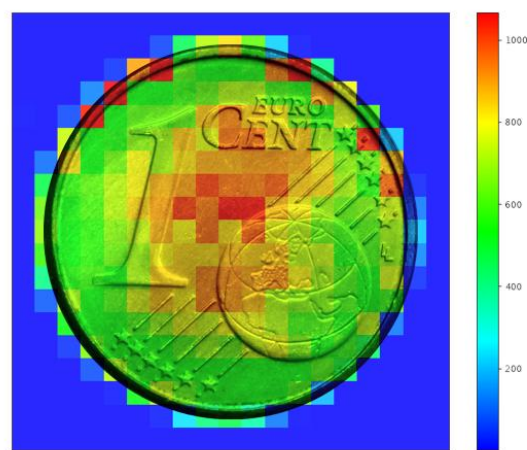


**Σχήμα 109.** Αριστερά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί χαλκός στο νόμισμα του ενός λεπτού (εθνική όψη). Οι μετρήσεις δεξιά του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν το συνολικό αριθμό φωτονίων που έχουν ανιχνευθεί για το χαλκό. Δεξιά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί σίδηρος.

1 Cent Cu Ka - Κοινή όψη



1 Cent Fe Ka - Κοινή όψη



**Σχήμα 110.** Αριστερά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί χαλκός στο νόμισμα του ενός λεπτού (κοινή όψη). Οι μετρήσεις δεξιά του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν το συνολικό αριθμό φωτονίων που έχουν ανιχνευθεί για το χαλκό. Δεξιά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί σίδηρος.

Από τα αποτελέσματα της χαρτογράφησης στα Σχήματα 109 και 110 παρατηρείται ότι η κατανομή της Κα μετάβασης του χαλκού δεν είναι κατανεμημένη ισότροπα σε όλο το νόμισμα. Στο εσωτερικό τμήμα του νομίσματος παρατηρούνται χαμηλότερες εντάσεις ενώ στο εξωτερικό τμήμα υψηλότερες. Αντίθετα, η κατανομή των εντάσεων της Κα μετάβασης του σιδήρου φαίνεται να είναι υψηλότερη στο εσωτερικό τμήμα και λιγότερη στο εξωτερικό.

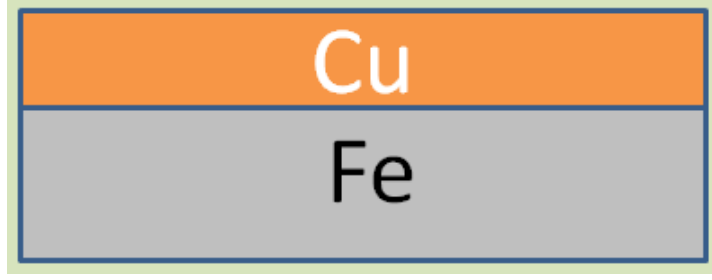
Αυτή η διαφορά, πιθανώς οφείλεται στον τρόπο κατασκευής του νομίσματος. Το νόμισμα του 1 λεπτού του ευρώ, όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, αποτελείται από μία επίστρωση χαλκού επάνω σε σίδηρο. Πιθανώς η πίεση που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του ανάγλυφου του νομίσματος να μεταφέρει ένα μέρος της επίστρωσης του χαλκού στα άκρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερης πίεσης στο εσωτερικό του νομίσματος.

### *Προσδιορισμός πάχους επίστρωσης Cu από την Κα του Cu*

Το πάχος της επίστρωσης του χαλκού επάνω στο σίδηρο υπολογίστηκε ως εξής:

- α) Χαρτογράφηση του νομίσματος σε 361 σημεία με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X (Σχήμα 109,110)
- β) Πραγματοποίηση προσαρμογής καμπυλών (batch fitting) στα 361 φάσματα της χαρτογράφησης και εξαγωγή πληροφορίας για τις εντάσεις κάθε φάσματος/σημείου.
- γ) Προσδιορισμός των πειραματικών σχετικών εντάσεων: διαιρώντας τις τιμές των υπολογισμένων εντάσεων με τιμή έντασης από φάσμα καθαρού Bulk χαλκού.
- δ) Υπολογισμός της σχετικής έντασης του Cu σαν συνάρτηση του πάχους επίστρωσης του Cu με προσομοιώσεις Monte Carlo (κώδικας XMI) και προσαρμογή των δεδομένων (Εξίσωση (24) - Σχήμα 113)
- ε) Χρησιμοποίηση της εξίσωσης (24) και των σχετικών εντάσεων για τη δημιουργία διαγραμμάτων contour (Σχήμα 114) τα οποία απεικονίζουν τη μορφολογία του πάχους επίστρωσης του χαλκού στο σίδηρο, από τις σχετικές εντάσεις της Κα μετάβασης του χαλκού.





**Σχήμα 111.** Δομή του νομίσματος του 1 cent. Επίστρωση χαλκού, της τάξης των 20-30  $\mu\text{m}$ , επί σιδήρου πάχους της τάξης των mm.

Η ένταση της Ka του Cu, κατά την ακτινοβολήση του νομίσματος του 1 cent με μονοχρωματική ακτινοβολία δίνεται από τη σχέση [17] :

$$I_{\#1}^{Cu, Ka}(\xi) = C_{\#1}^{Cu} \cdot I_{E_{in}} \cdot \left( \tau_{Cu, K}^{E_{in}} \cdot \omega_{Cu, K}^{tot} \cdot \omega_{Cu, Ka} \right) \cdot \frac{1 - e^{-\left( \mu_{\#1}^{E_{in}} / \sin \varphi + \mu_{\#1}^{E_{Cu, Ka}} / \sin \psi \right) \cdot \rho \cdot \xi}}{\mu_{\#1}^{E_{in}} / \sin \varphi + \mu_{\#1}^{E_{Cu, Ka}} / \sin \psi} \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \mathcal{E}_{Cu, Ka} \quad (21)$$

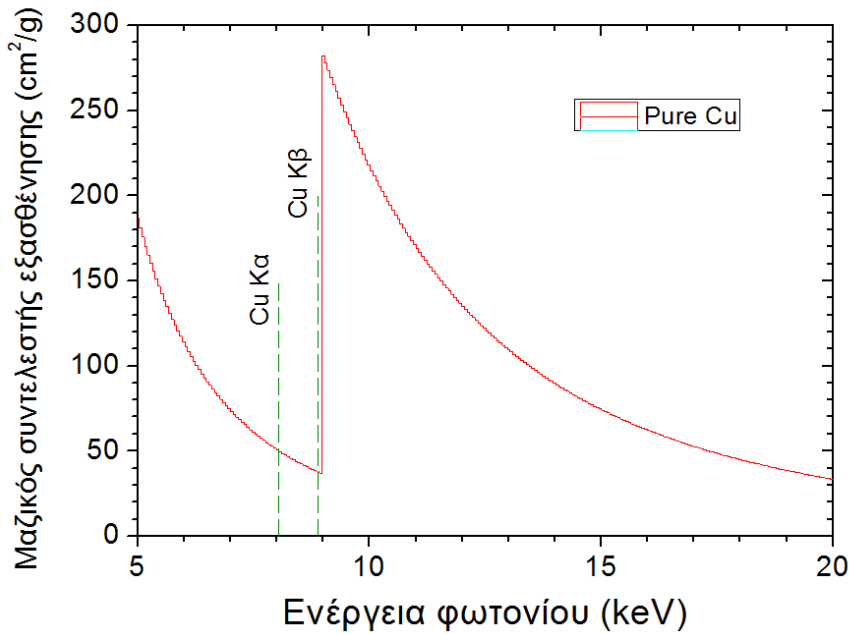
Η ένταση της Ka του Cu από απείρου βάθους καθαρό στόχο Cu, κατά την ακτινοβολήσή του με μονοχρωματική ακτινοβολία, δίνεται από τη σχέση [17] :

$$I_{Cu^*}^{Cu, Ka} = 1 \cdot I_{E_{in}} \cdot \frac{\tau_{Cu, K}^{E_{in}} \cdot \omega_{Cu, K}^{tot} \cdot \omega_{Cu, Ka}}{\mu_{Cu^*}^{E_{in}} / \sin \varphi + \mu_{Cu^*}^{E_{Cu, Ka}} / \sin \psi} \cdot \frac{d\Omega/4\pi}{\sin \varphi} \cdot \mathcal{E}_{Cu, Ka} \quad (22)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (21) και (22) προκύπτει ότι η σχετική ένταση της Ka του Cu δίνεται από τη σχέση :

$$R_{\#1}^{Cu, Ka}(\xi_{Cu}) \equiv \frac{I_{\#1}^{Cu, Ka}(\xi_{Cu})}{I_{Cu^*}^{Cu, Ka}} = 1 - e^{-\left( \mu_{\#1}^{E_{in}} / \sin \varphi + \mu_{\#1}^{E_{Cu, Ka}} / \sin \psi \right) \cdot \rho \cdot \xi_{Cu}} \quad (23)$$

Το πάχος της επίστρωσης μπορεί να υπολογισθεί προσδιορίζοντας πειραματικά τη σχετική ένταση. Προκύπτει ότι η σχετική ένταση εξαρτάται από τους μαζικούς συντελεστές απορρόφησης του Cu, για την προσπίπτουσα ενέργεια φωτονίου και την ενέργεια της Ka του Cu (Σχήμα 112).

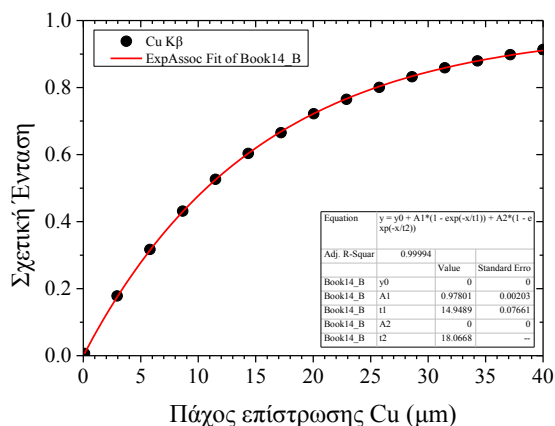
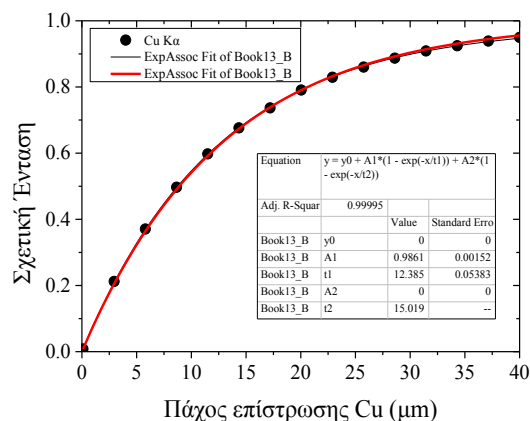


**Σχήμα 112.** Μαζικός συντελεστής του Cu. Σημειώνονται οι ενεργειακές θέσεις των Kα και Kβ μεταβάσεων του Cu.

Η αναμενόμενη σχετική ένταση σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης υπολογίσθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος XMI-MSIM. Ο υπολογισμός έγινε προσδιορίζοντας την ένταση της Kα μετάβασης του Cu, σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης. Οι σχετικές εντάσεις δίνονται στο Σχήμα 113. Οι σχετικές εντάσεις που προέκυψαν σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης περιγράφεται από μία εξίσωση της μορφής (23). Προσαρμόζοντας τα δεδομένα προέκυψε ότι :

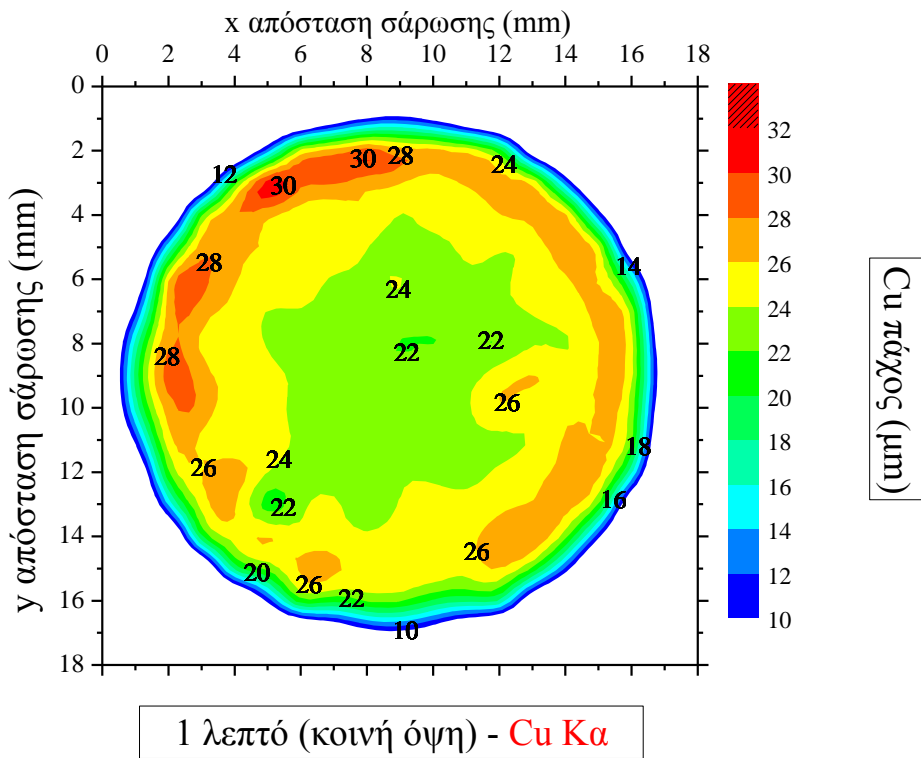
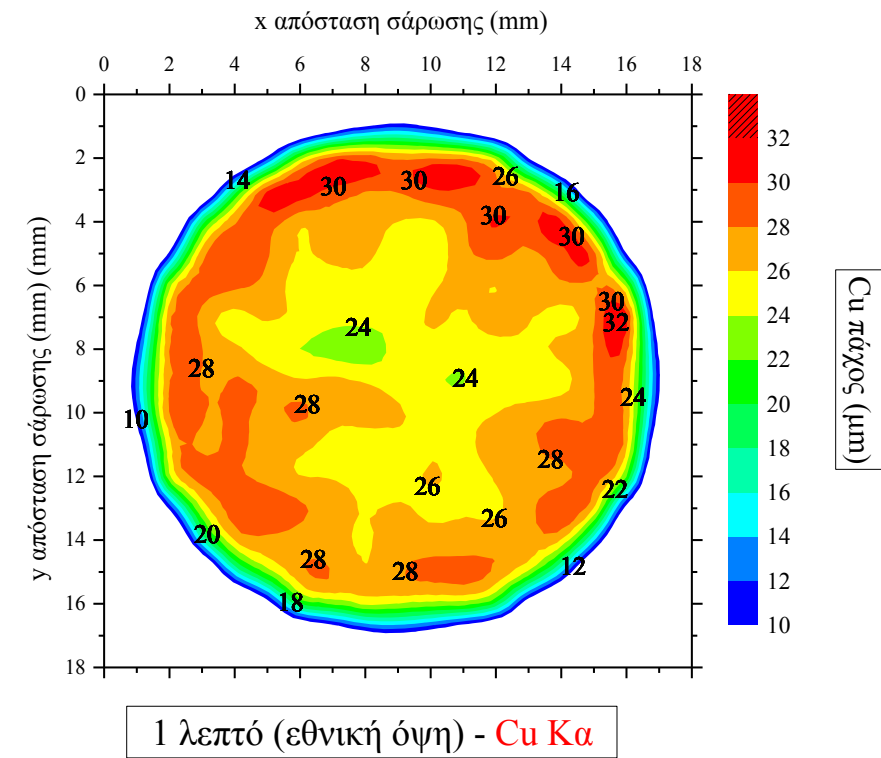
$$R_{Cu|K\alpha} = 1 - \text{Exp}\left(-\frac{x(\mu\text{m})}{12.82 \pm 0.07}\right) \Leftrightarrow \quad (24)$$

$$x(\mu\text{m}) = -(12.82 \pm 0.07) \cdot \ln(1 - R_{Cu|K\alpha})$$



**Σχήμα 113.** Σχετική ένταση της  $K\alpha$  και  $K\beta$  του  $Cu$  σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης  $Cu$  επί υποστρώματος  $Fe$  «απείρου πάχους».

Στα διαγράμματα του Σχήματος 114 απεικονίζεται το πάχος της επίστρωσης του χαλκού σαν συνάρτηση της θέσης, όπως προσδιορίστηκε με βάση τη σχετική ένταση της  $K\alpha$  μετάβασης του χαλκού. Η επίστρωση του  $Cu$  επάνω στο σίδηρο προσδιορίστηκε περί τα 25  $\mu m$ , ενώ παρουσιάζεται λεπτότερη στο κέντρο του νομίσματος από ότι στην περίμετρο. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και στις δύο όψεις του νομίσματος.



**Σχήμα 114.** Υπολογισμός πάχους επίστρωσης χαλκού για το νόμισμα του ενός λεπτού για την εθνική όψη και κοινή όψη του νομίσματος από την Kα μετάβαση του Cu.

## Προσδιορισμός πάχους επίστρωσης Cu από την Ka του Fe

Το πάχος της επίστρωσης του χαλκού επάνω στο σίδηρο υπολογίστηκε ως εξής:

- α) Χαρτογράφηση του νομίσματος σε 361 σημεία με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X (Σχήμα 109,110)
- β) Πραγματοποίηση προσαρμογής καμπυλών (batch fitting) στα 361 φάσματα της χαρτογράφησης και εξαγωγή πληροφορίας για τις εντάσεις κάθε φάσματος/σημείου.
- γ) Προσδιορισμός των πειραματικών σχετικών εντάσεων: διαιρώντας τις τιμές των υπολογισμένων εντάσεων με τιμή έντασης από φάσμα καθαρού Bulk σιδήρου.
- δ) Υπολογισμός της σχετικής έντασης του Fe σαν συνάρτηση του πάχους επίστρωσης του Cu με προσομοιώσεις Monte Carlo (κώδικας XMI) και προσαρμογή των δεδομένων (Εξίσωση (27) - Σχήμα 113)
- ε) Χρησιμοποίηση της εξίσωσης (27) και των σχετικών εντάσεων για τη δημιουργία διαγραμμάτων contour (Σχήμα 117) και την εξαγωγή της μορφολογία του πάχους επίστρωσης του χαλκού στο σίδηρο, από τις σχετικές εντάσεις της Ka μετάβασης του σιδήρου.

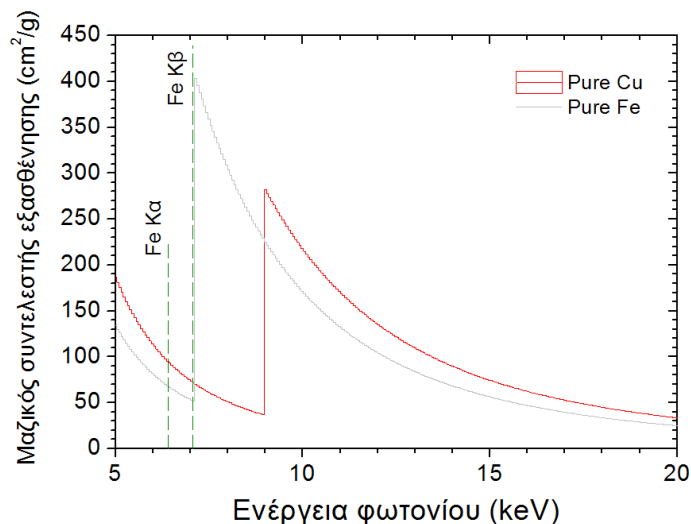
Η ένταση της Ka του Fe κατά την ακτινοβόληση του νομίσματος του 1 cent με μονοχρωματική ακτινοβολία δίνεται από τη σχέση [Αναφορά]:

(25)

ενώ η σχετική ένταση της Ka του Fe δίνεται από τη σχέση :

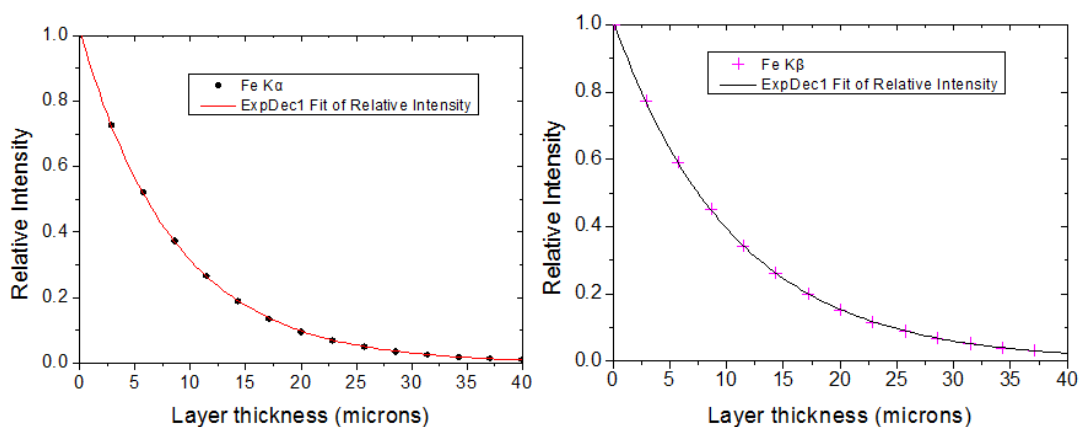
$$R_{\#1}^{Fe,Ka}(\xi_{Cu}) \equiv \frac{I_{\#1}^{Fe,Ka}(\xi_{Cu})}{I_{Fe^*}^{Fe,Ka}} = e^{-\left(\mu_{Cu}^{En}/\sin\varphi + \mu_{Cu}^{Fe,Ka}/\sin\psi\right) \cdot \rho \cdot \xi_{Cu}} \quad (26)$$

Η σχετική ένταση της Ka του Fe είναι εκθετικά φθίνουσα συνάρτηση του πάχους επίστρωσης Cu. Το πάχος της επίστρωσης μπορεί να υπολογισθεί προσδιορίζοντας πειραματικά τη σχετική ένταση της Ka του Fe. Η σχετική ένταση εξαρτάται από τους μαζικούς συντελεστές απορρόφησης του Cu, για την προσπίπτουσα ενέργεια φωτονίου και την ενέργεια της Ka του Fe (Σχήμα 115). Η ακριβής αναλυτική μορφή της εξίσωσης (26) προσδιορίστηκε με τη χρήση του κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM. Οι τιμές δίνονται στο Σχήμα 116 και η αναλυτική σχέση από την εξίσωση (27).



**Σχήμα 115.** Μαζικός συντελεστής του Cu και Fe. Σημειώνονται οι ενεργειακές θέσεις των Kα και Kβ μεταβάσεων του Fe.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του πάχους της επίστρωσης Cu με τη χρήση της Kα Fe, προερχόμενη από το υπόστρωμα. Η σχετική ένταση της Kα και Kβ μετάβασης του Fe σαν συνάρτηση του πάχους επίστρωσης του Cu δίνονται στο Σχήμα 116. Παρατηρείται ότι οι σχετικές εντάσεις φθίνουν εκθετικά όσο αυξάνει το πάχος της επίστρωσης. Οι ακριβείς αναλυτικές σχέσεις μεταξύ σχετικής έντασης και πάχους επίστρωσης δίνονται στις σχέσεις (27) και (28), για την της Kα και Kβ του Fe, αντίστοιχα.



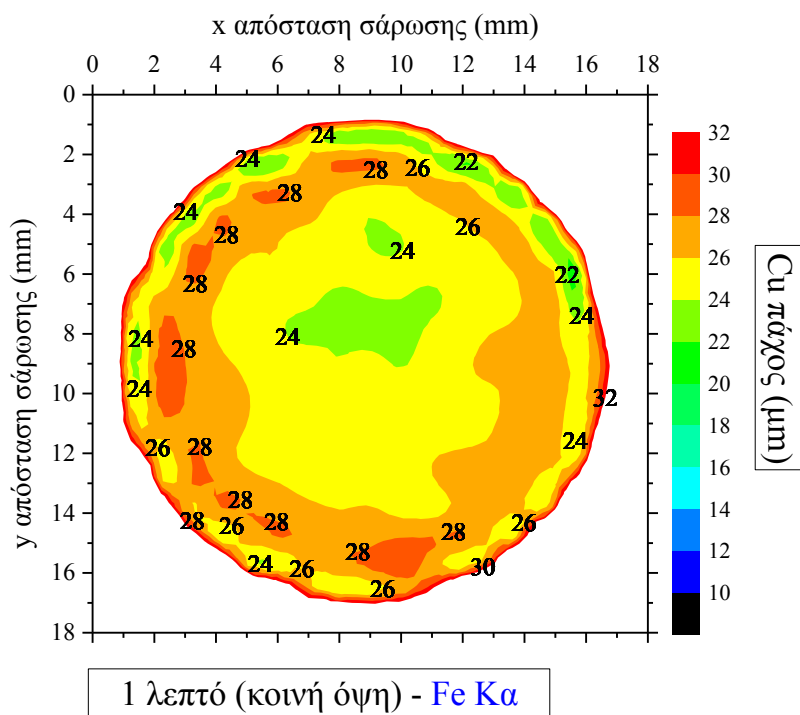
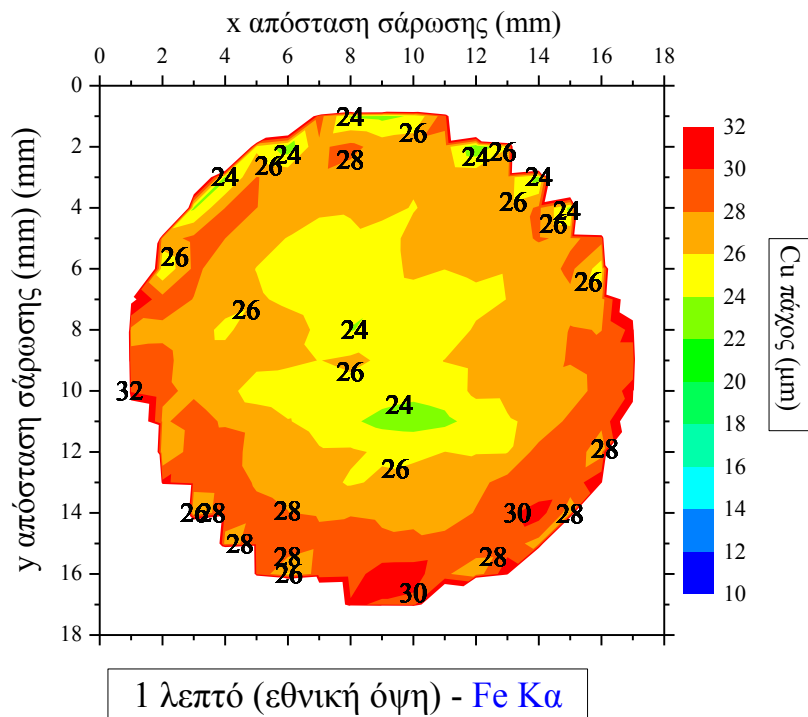
**Σχήμα 116.** Σχετική ένταση της Kα (αριστερά) και Kβ (δεξιά) του Fe σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης Cu.

$$R_{FeK\alpha} = (1.017 \pm 0.003) \text{Exp} \left( -\frac{x(\mu m)}{8.53 \pm 0.04} \right) \Leftrightarrow$$

$$x(\mu m) = -(8.53 \pm 0.04) \cdot \ln \left( \frac{R_{FeK\alpha}}{1.017 \pm 0.003} \right) \quad (27)$$

$$R_{FeK\beta} = (1.015 \pm 0.002) \text{Exp} \left( -\frac{x(\mu m)}{10.58 \pm 0.04} \right) \quad (28)$$

Στα διαγράμματα του Σχήματος 117 απεικονίζεται το πάχος της επίστρωσης του χαλκού σαν συνάρτηση της θέσης, όπως προσδιορίστηκε με βάση τη σχετική ένταση της Kα μετάβασης του σιδήρου προερχόμενη από το υπόστρωμα. Η επίστρωση του Cu επάνω στο σίδηρο προσδιορίστηκε περί τα 25 μm, ενώ παρουσιάζεται λεπτότερη στο κέντρο του νομίσματος από ότι στην περίμετρο. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και στις δύο όψεις του νομίσματος.



**Σχήμα 117.** Υπολογισμός πάχους επίστρωσης χαλκού για το νόμισμα του ενός λεπτού για την κοινή όψη του νομίσματος από την Kα μετάβαση του Fe.

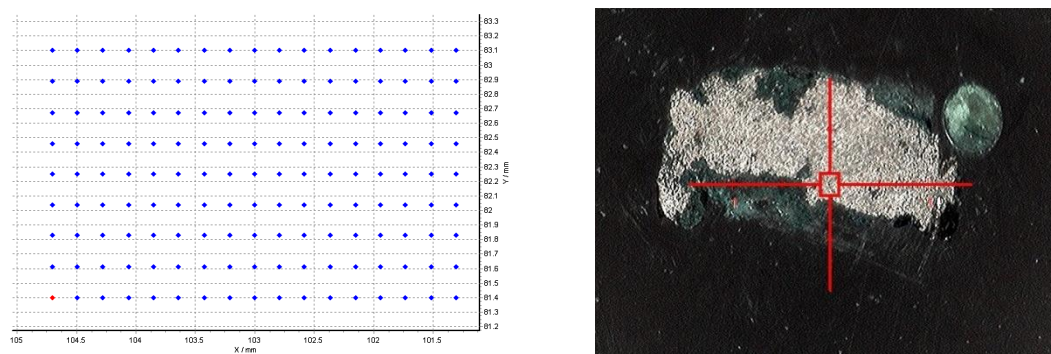


## Μελέτη στιλπνών τομών δειγμάτων από αρχαίους μεταλλικούς τρίποδες της γεωμετρικής περιόδου

Στη συνέχεια έγινε Μελέτη στιλπνών τομών δειγμάτων από αρχαίους μεταλλικούς τρίποδες της γεωμετρικής περιόδου. Τα δείγματα ελήφθησαν στο πλαίσιο του προγράμματος «Η παραγωγή «χαλκών» αντικειμένων κύρους μετά την κατάρρευση των μυκηναϊκών ανακτόρων: Νέοι συσχετισμοί μεταξύ πηγών εξόρυξης χαλκού, δικτύων ανταλλαγών μετάλλων, παραγγελιοδοτών και ειδικών τεχνιτών στην Ελλάδα της Πρώιμης Εποχής του Σιδήρου (1100-700 π.Χ.)», του οποίου επικεφαλής είναι ο αρχαιολόγος Dr. Moritz Kiderlen (πανεπιστήμιο Humboldt, Βερολίνο)

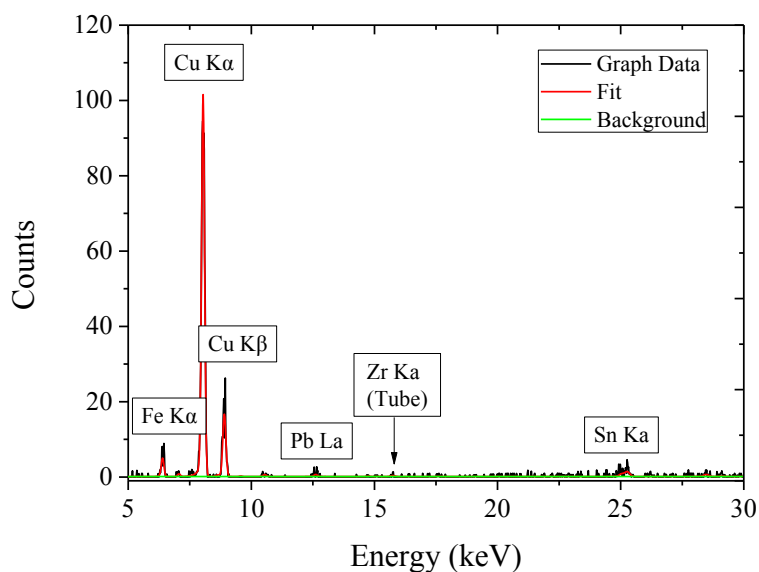
### Χαρτογράφηση στο δείγμα TPA 747.1B "

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η χαρτογράφηση ενός δείγματος που προέρχεται από το πόδι ενός μεταλλικού (μπρούτζινου)τριποδικού λέβητα (DN 747)της γεωμετρικής περιόδου που ανήκει στη συλλογή του αρχαιολογικού μουσείου Αρχαίας Ολυμπίας. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε λήψη φασμάτων από 153 σημεία (17 x 9), με χρόνο μέτρησης του φάσματος φθορισμού ακτίνων-X ίσο με 2 δευτερόλεπτα και με τη μάσκα των 200 μm.Το βήμα σάρωσης ήταν 0.21 mm, ενώ οι τελικές διαστάσεις σάρωσης του δείγματος ήταν 3.4 mm x 1.2mm. (Σχήμα 118)



**Σχήμα 118.** Σχηματισμός των διαστάσεων σάρωσης με το M1 Mistral (αριστερά). Φωτογραφία σάρωσης, για ένα από τα 153 σημεία σάρωσης με το M1 Mistral (δεξιά).

Στο Σχήμα 119 δίνεται φάσμα φθορισμού ακτίνων-X από το ακτινοβολούμενο σημείο του δείγματος TPA 747.1B του σχήματος 118 (δεξιά).

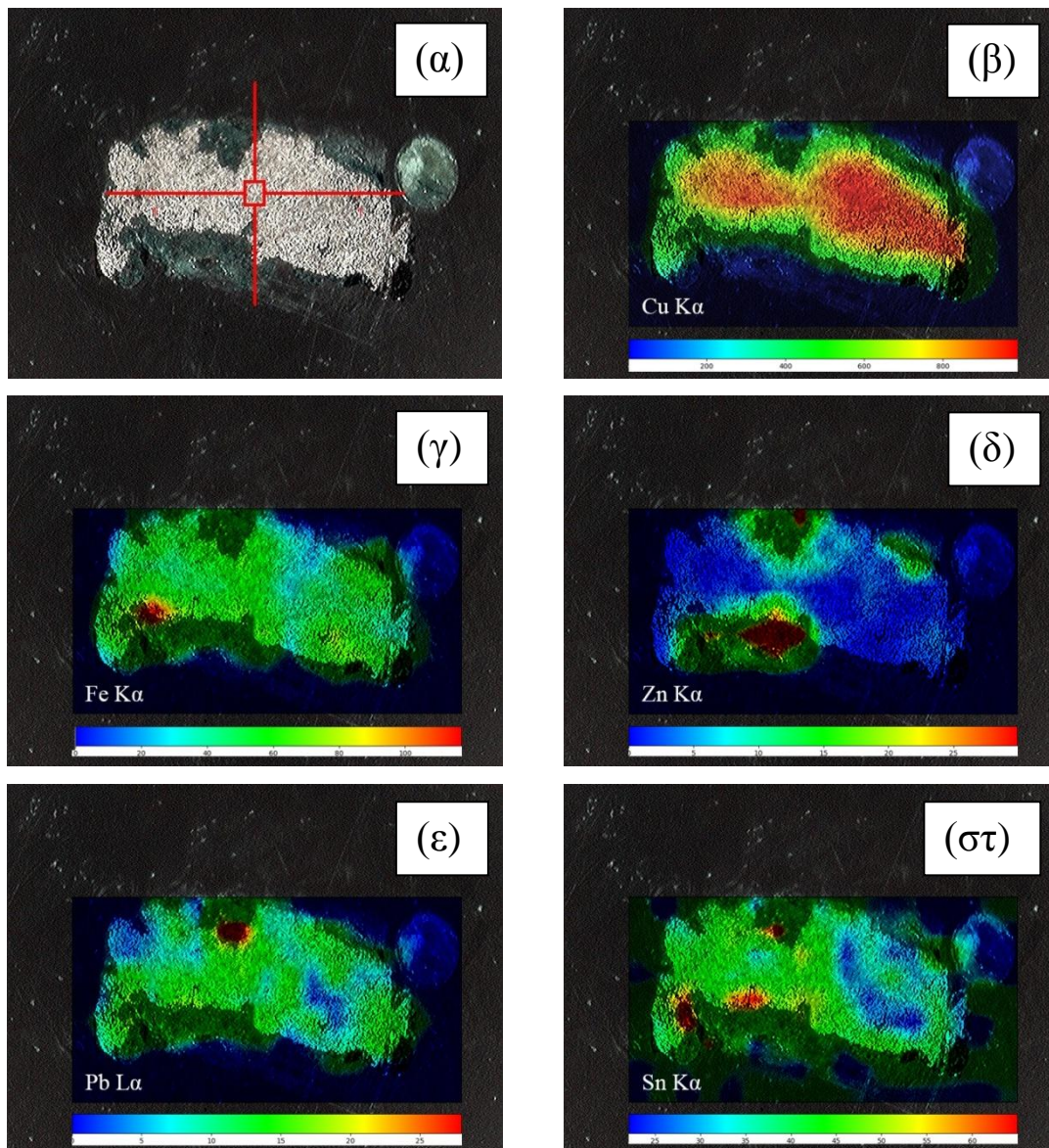


**Σχήμα 119.** Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από σημείο του δείγματος TPA 747.1.

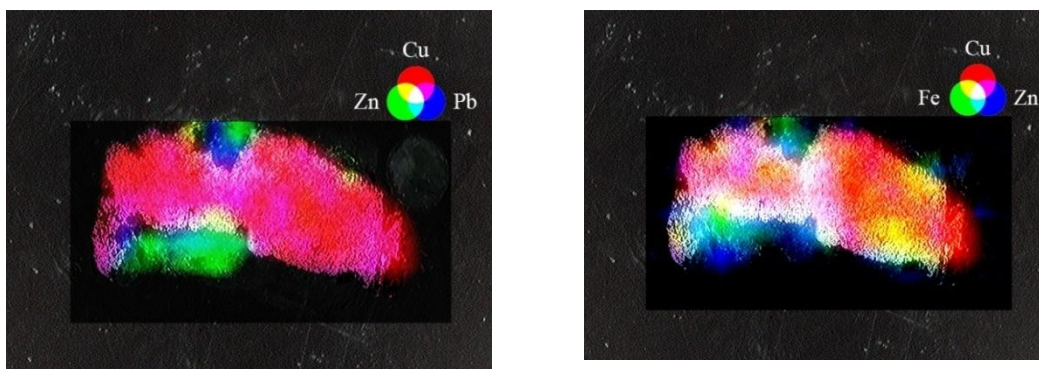
Στο Σχήμα 120 παρουσιάζεται η χωρική κατανομή των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα TPA 747.1B. Σε κάθε ακτινοβολούμενο σημείο του σχήματος 118 έχει καταγραφεί ένα φάσμα φθορισμού. Στο συγκεκριμένο πείραμα έχουν μετρηθεί 153 σημεία και επομένως έχει πραγματοποιηθεί η ανάλυση σε 153 φάσματα φθορισμού ακτίνων X με προσαρμογή καμπυλών (BatchFitting) με τη βοήθεια του προγράμματος PyMCA. Η απεικόνιση των χαρτογραφήσεων επάνω στο δείγμα TPA747.1B πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα AdobePhotosop 9 για την καλύτερη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

Παρατηρείται ότι χαλκός αποτελεί το κύριο στοιχείο, διότι οι εντάσεις από τα σημεία χαρτογράφησης για την Ka μετάβαση του Cu είναι υψηλότερες από τα υπόλοιπα στοιχεία τα οποία έχουν ανιχνευθεί (Σχήμα 120β). Τα στοιχεία Fe, Zn, Pb και Sn παρατηρούνται ως εγκλείσματα σε συγκεκριμένες περιοχές του δείγματος TPA 747.1B.

Στο Σχήμα 121 παρουσιάζονται οι χρωματικές στοιχειακές συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων χαλκός, ψευδάργυρος, σίδηρος και μόλυβδος



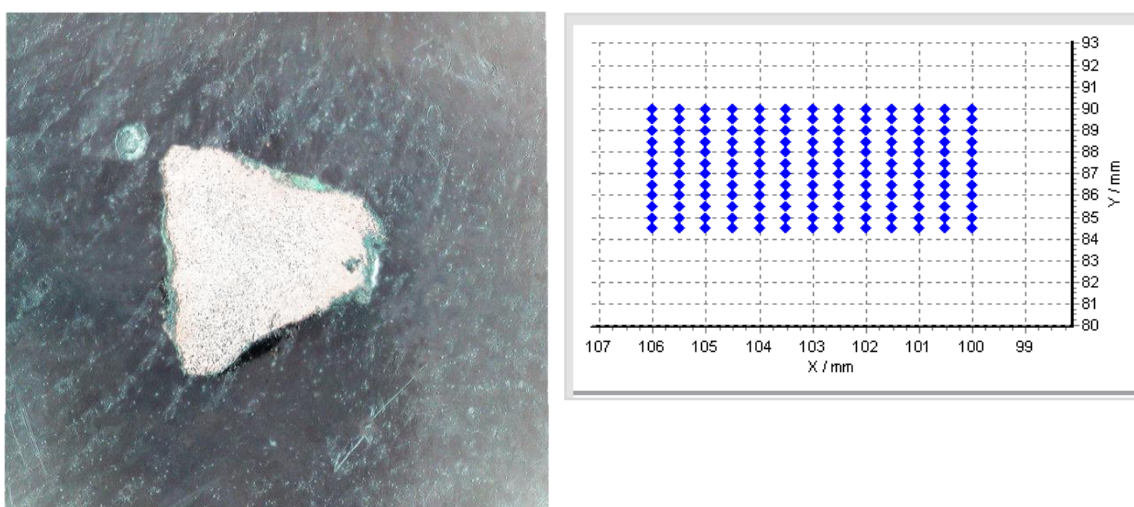
**Σχήμα 120.** Οι στοιχειακές απεικονίσεις του δείγματος "TPA 747.1B". Παρατηρούμε ότι οι χαρτογραφημένες περιοχές του δείγματος αποκαλύπτουν στοιχεία όπως χαλκός, σίδηρος, ψευδάργυρος, μόλυβδος και κασσίτερος.



**Σχήμα 121.** Αριστερά) Χρωματική στοιχειακή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων: χαλκός, ψευδάργυρος και μόλυβδος. Δεξιά) Χρωματική στοιχειακή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων: χαλκός, σίδηρος και ψευδάργυρος.

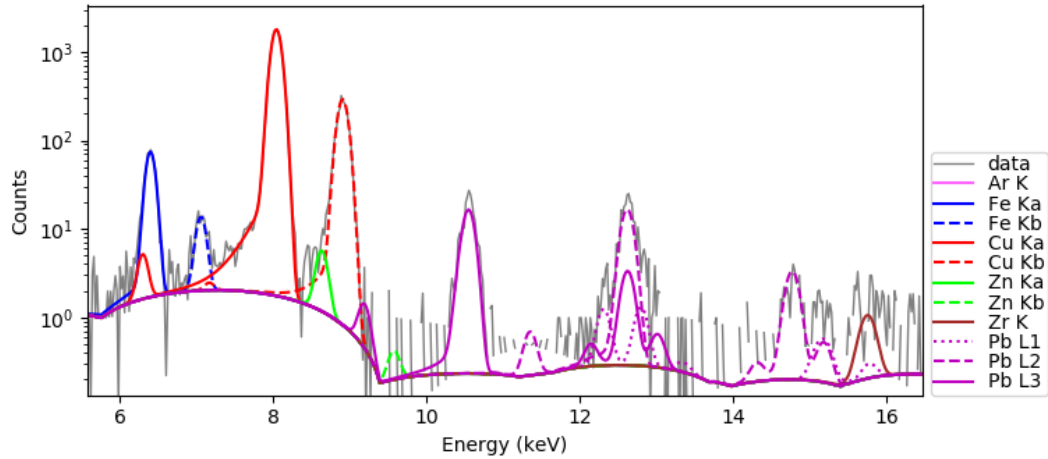
### Χαρτογράφηση στο δείγμα 772.1B

Στο συγκεκριμένο πείραμα πραγματοποιήθηκε η χαρτογράφηση μιας ακόμη στιλπνής τομής δείγματος από γεωμετρικό τρίποδα (DN 772) που ανήκει στην προαναφερθείσα συλλογή, σε 156 σημεία (13 x 12) και με χρόνο μέτρησης φάσματος φθορισμού ακτίνων-X ίσο με πέντε δευτερόλεπτα. Το βήμα σάρωσης που πραγματοποιούνταν σε κάθε μέτρηση ήταν 0.5 mm, με τη χρήση της μάσκας των 500μm. Οι τελικές διαστάσεις σάρωσης του δείγματος ήταν 6 x 5.5 mm<sup>2</sup>. Στο σχήμα 122 παρουσιάζεται το δείγμα TPA 772.1B, καθώς και οι συντεταγμένες σάρωσης από το λειτουργικό πρόγραμμα του φασματοσκοπίου M1 Mistral.



**Σχήμα 122.** Δεξιά) Το δείγμα TPA772.1B σε φωτογραφία από την κάμερα του φασματοσκοπίου. Αριστερά) Οι διαστάσεις και τα σημεία σάρωσης από το λειτουργικό πρόγραμμα του φασματοσκοπίου.

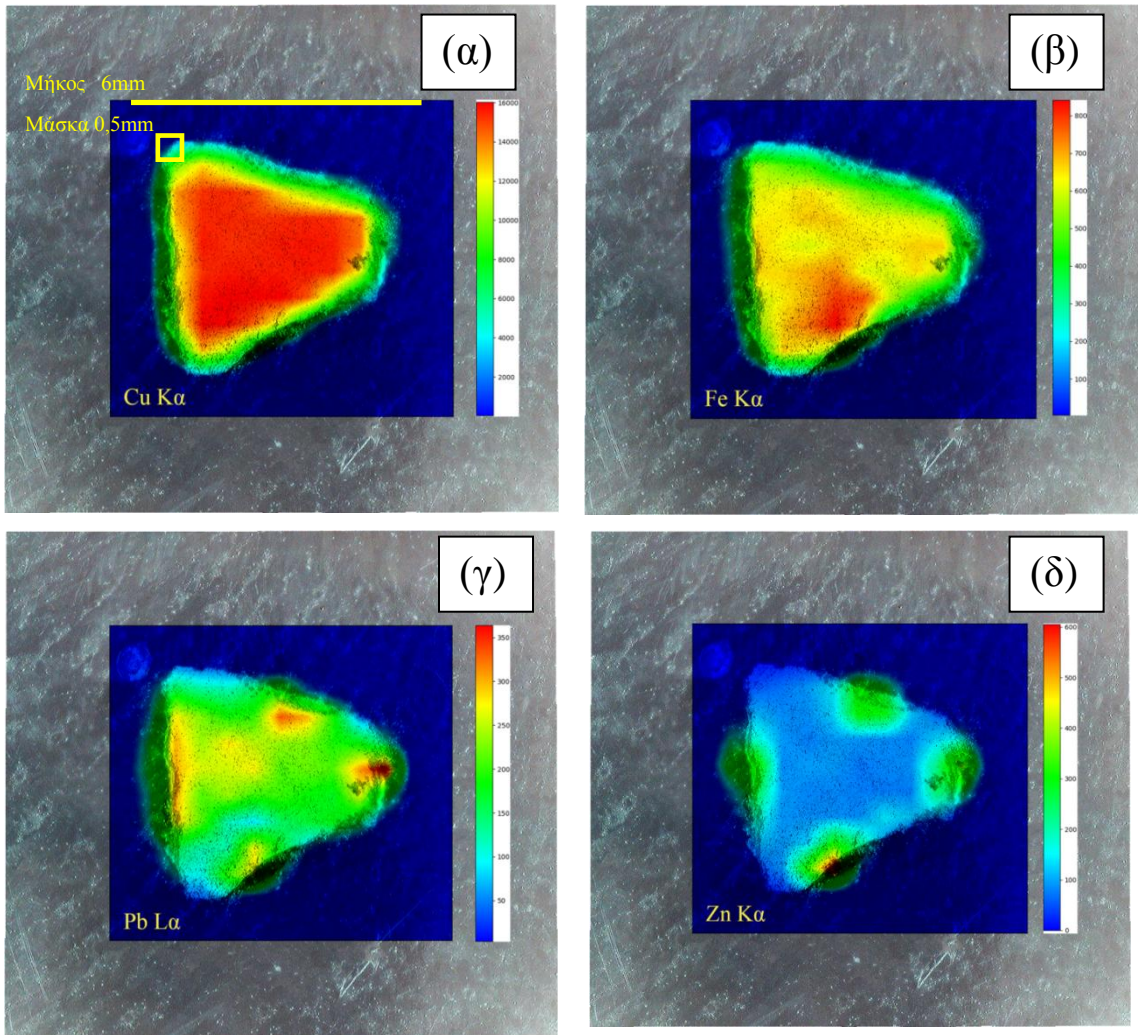
Τυπικό φάσμα από ένα τυχαίο σημείο μέτρησης του δείγματος TPA 772.1B φαίνεται στο σχήμα 123. Παρατηρούνται τα στοιχεία του Cu, Fe, Zn και Pb. Το στοιχείο του Zr οφείλεται σε σε "ακαθαρσία" στο σύστημα ανίχνευσης του φασματοσκοπίου.



**Σχήμα 123.** Φάσμα φθορισμού ακτίνων X, από ένα τυχαίο σημείο του μκηναϊκού δείγματος TPA 772.1B.

Στο Σχήμα 124 παρουσιάζονται οι χαρτογραφήσεις των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στο δείγμα TPA 772.1B. Παρατηρείται ότι ο χαλκός αποτελεί την πρώτη ύλη κατασκευής του διότι οι εντάσεις από τα σημεία χαρτογράφησης για την Ka μετάβαση του Cu είναι υψηλότερες από τα υπόλοιπα στοιχεία τα οποία έχουν ανιχνευθεί (Σχήμα 124α).

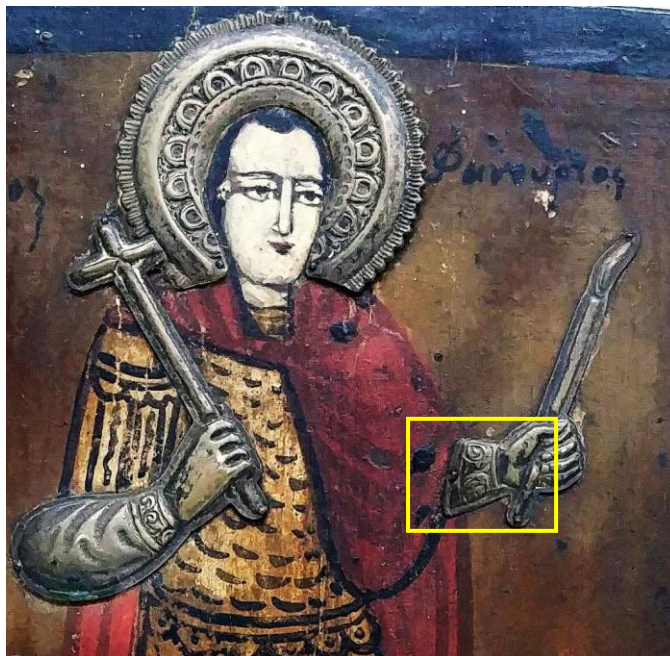
Τα στοιχεία Fe, Pb και Zn παρατηρούνται ως εγκλείσματα σε συγκεκριμένες περιοχές του δείγματος. Οι περιοχές των συγκεκριμένων εγκλεισμάτων συναντώνται μαζί στα άκρα του δείγματος TPA 772.1B όπως φαίνεται στο Σχήμα 124 (γ, δ).



**Σχήμα 124.** Οι περιοχές στο μκηναϊκό δείγμα όπου έχουν ανιχνευθεί Cu (α), Fe (β), Pb (γ) και Zn (δ). Επίσης στο διάγραμμα του χαλκού φαίνεται το μήκος σάρωσης και η μάσκα η οποία χρησιμοποιήθηκε (500 $\mu$ m).

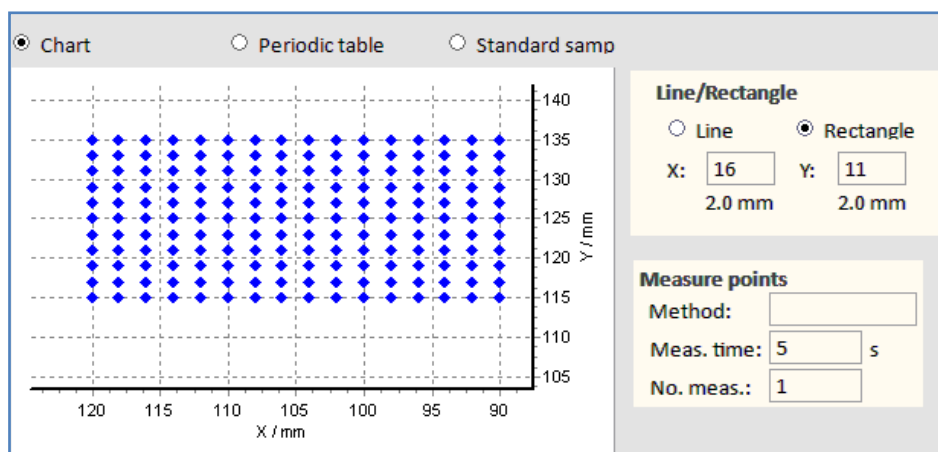
## Μελέτη μεταβυζαντινής φορητής εικόνας

Στο συγκεκριμένο πείραμα μελετήθηκε μία περιοχή με φθορισμό ακτίνων X από μία μεταβυζαντινή εικόνα του 19<sup>ου</sup> αιώνα (Σχήμα 125).



*Σχήμα 125. Όψιμη μεταβυζαντινή φορητή εικόνα του Αγίου Φανουρίου. Η περιοχή μέσα το κίτρινο περίγραμμα, είναι και η περιοχή η οποία μελετήθηκε με φθορισμό ακτίνων X.*

Για τη χαρτογράφηση της συγκεκριμένης περιοχής πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε 176 σημεία (16x11) με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Η μάσκα η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν 700  $\mu\text{m}$  και το βήμα σάρωσης ήταν 2 mm, δίνοντας έτσι τελικές διαστάσεις σάρωσης 30 mm x 15 mm. Τέλος ο χρόνος συλλογής φάσματος είχε διάρκεια 5 δευτερολέπτων. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι επιλογές σάρωσης από το πρόγραμμα του φασματοσκοπίου.



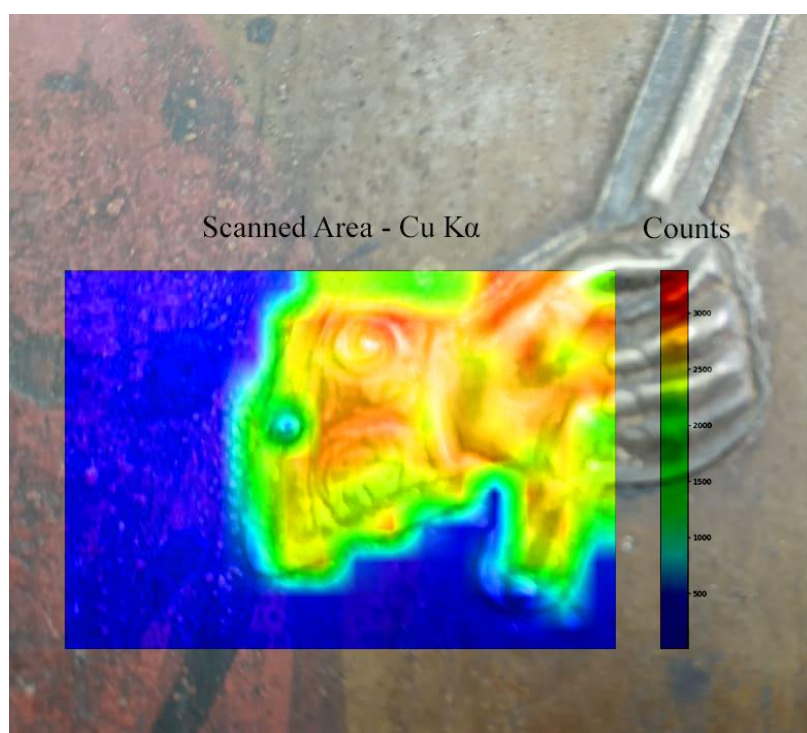
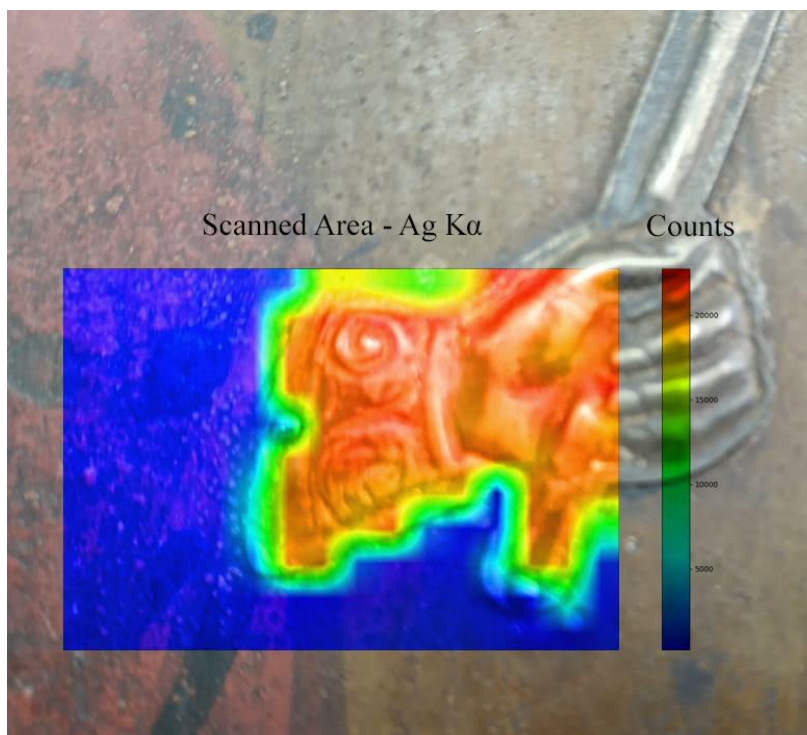
*Σχήμα 126. Οι επιλογές σάρωσης από το πρόγραμμα του MI Mistral, για τη χαρτογράφηση της περιοχής της εικόνας, του Αγίου Φανουρίου.*

Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα PyMCA [29-36] εφαρμόζοντας τη μέθοδο region of interest (RoI). Στα σχήματα 128-129 παρουσιάζονται οι στοιχειακές κατανομές, όπως μορφοποιήθηκαν με το πρόγραμμα RGB corellator του PyMCA. Η απεικόνιση των χαρτογραφήσεων επάνω στην αιογραφία πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα Adobe Photosop 9 για την καλύτερη αναπαράσταση των αποτελεσμάτων.

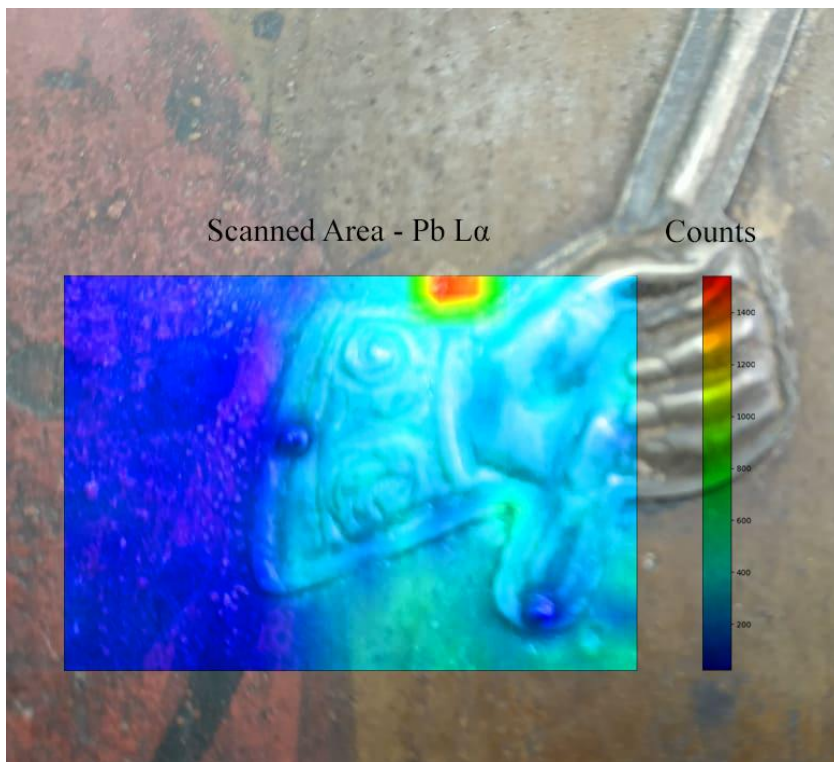
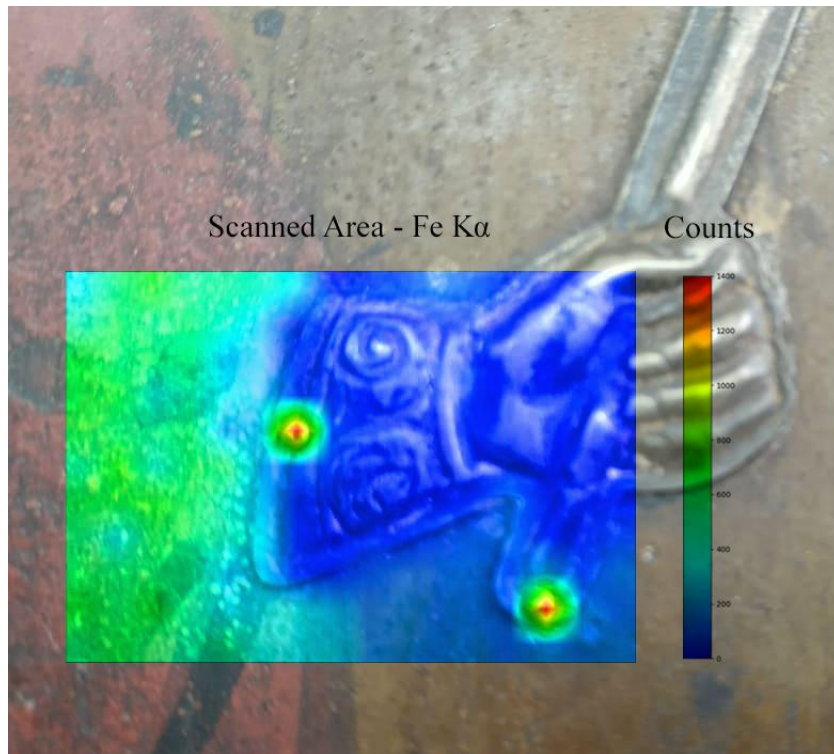
Η χαρτογράφηση της συγκεκριμένης περιοχής αποτελείται από δύο περιοχές: μία περιοχή η οποία είναι ζωγραφισμένη και μία μεταλλική περιοχή, η οποία απεικονίζει ένα χέρι το οποίο έχει καρφωθεί στο ξύλο με δύο καρφιά (πάμφυλλο). Στο Σχήμα 127 παρουσιάζονται οι στοιχειακές απεικονίσεις οι οποίες αποκαλύπτουν τα στοιχεία του αργύρου και του χαλκού στο πάμφυλλο και οι μεταβάσεις αυτών των στοιχείων φαίνεται να είναι κατανεμημένες ισότροπα εκτός από τα σημεία που έχουν τοποθετηθεί τα καρφιά για τη στήριξη του πάμφυλλο.

Στο Σχήμα 128 παρουσιάζονται οι στοιχειακές απεικονίσεις οι οποίες αποκαλύπτουν τα στοιχεία του σιδήρου και του μολύβδου. Ο σίδηρος παρουσιάζεται στα δύο καρφιά, τα οποία στηρίζουν το μεταλλικό χέρι στην εικόνα και στη χρωματιστή κόκκινη περιοχή του χιτώνα του Αγίου της ζωγραφισμένης περιοχής (Σχήμα 128 επάνω). Ο μολύβδος παρουσιάζεται με μεγαλύτερη ένταση σε ένα έγκλεισμα από μία άσπρη χρωματισμένη περιοχή όπως φαίνεται στο Σχήμα 128 (κάτω). Επίσης παρατηρείται και σε χαμηλότερες εντάσεις στο πάμφυλλο.



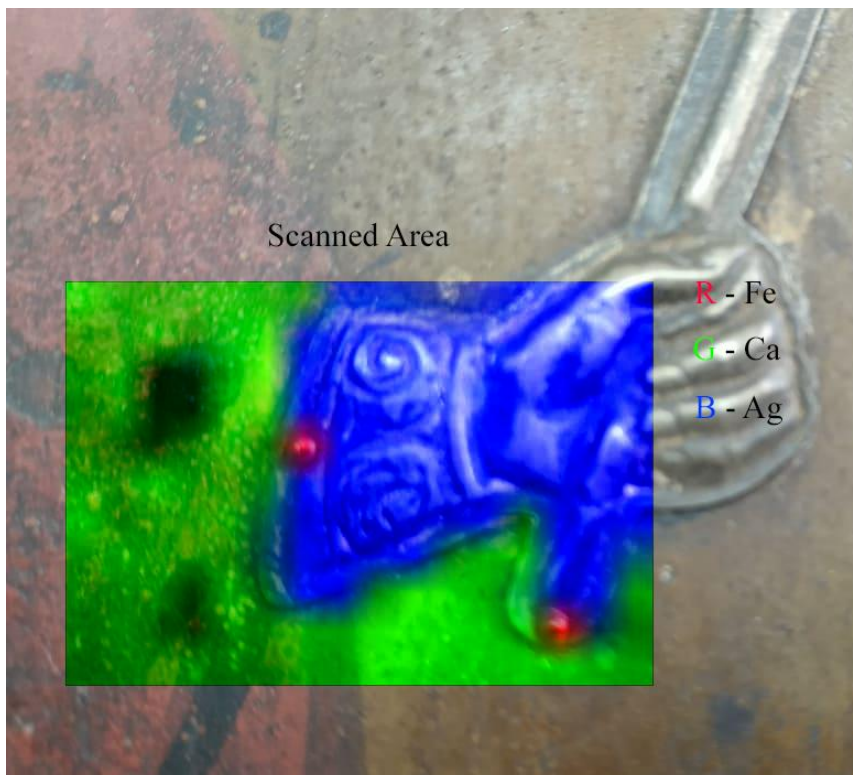
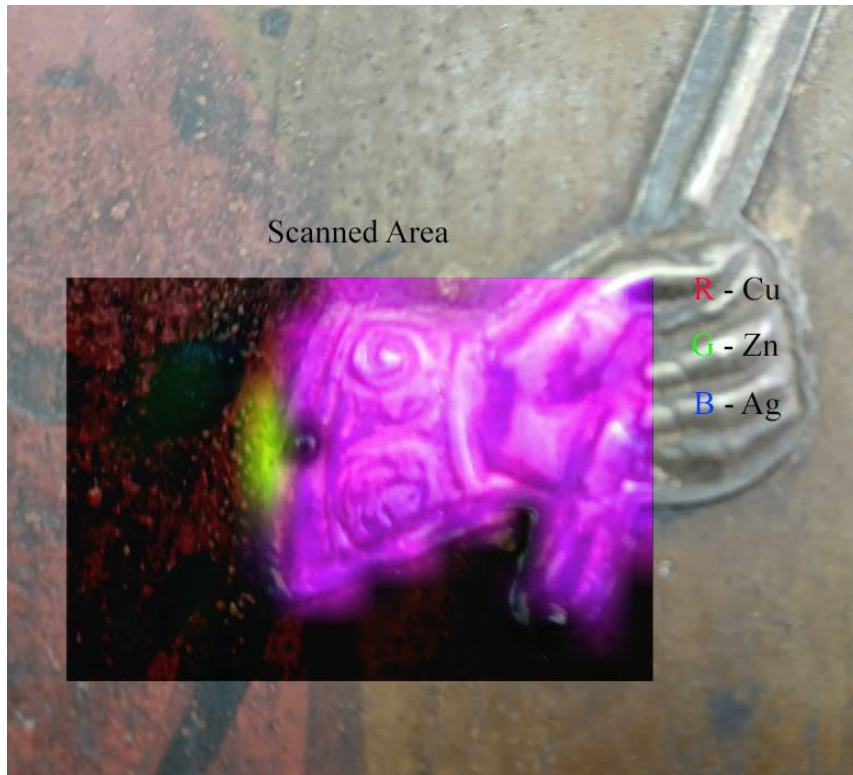


**Σχήμα 127.** Δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral η οποία αποκαλύπτει τα στοιχεία Ag (επάνω) και Cu (κάτω) για το μεταλλικό χέρι της αιογραφίας.



**Σχήμα 128.** Δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral η οποία αποκαλύπτει τα στοιχεία Fe (επάνω) και Pb (κάτω).

Στο Σχήμα 129 παρουσιάζονται οι χρωματικές στοιχειακές συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων χαλκός, ψευδάργυρος και αργύρου, καθώς και οι χρωματικές συσχετίσεις μεταξύ των στοιχείων σίδηρος, ασβέστιο και άργυρος. Όπως παρατηρούμε απ' τις αναλύσεις στη χαρτογράφηση της περιοχής της εικόνας εντοπίστηκαν τα στοιχεία Cu, Ag, Zn Pb, Fe και Ca που επιτρέπουν ποιοτικό προσδιορισμό του είδους των χρωστικών που έχουν χρησιμοποιηθεί (φύλλα Cu-Zn, πάμφυλλα Ag-Cu, προετοιμασία CaSO<sub>4</sub>, λευκό Pb, ώχρες Fe, μαύρο C). Σημειώνεται επίσης ότι μέσω δισδιάστατων σαρώσεων αναδεικνύονται αθέατες (δια γυμνού οφθαλμού) τεχνικές λεπτομέρειες (π.χ. εντοπισμός Zn σε περιοχή του πάμφυλλου της εικόνας).



**Σχήμα 129.** Επάνω) Χαρτογράφηση με χρωματισμό RGB για τα στοιχεία Cu, Zn και Ag. Κάτω) Αντίστοιχη απεικόνιση για τα στοιχεία Fe, Ca και Ag.

## 6. Συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X ως αναλυτικής τεχνικής ποιοτικής και ποσοτικής στοιχειακής χαρτογράφησης.

Η διεξαγωγή μετρήσεων σαρωτικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X επιτεύχθηκε με τη χρήση του φασματοσκοπίου μικροφθορισμού ακτίνων-X M1-Mistral της Bruker. Αυτό έγινε εφικτό με τη χρήση δειγματοφορέα ο οποίος επιτρέπει την ελεγχόμενη βηματική κίνηση του δείγματος τόσο κάθετα στη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-X, όσο και κατά μήκος αυτής. Έγινε προσδιορισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων του φασματοσκοπίου, όπως η ενεργειακή διακριτική του ικανότητα, η απόδοσή του και ο προσδιορισμός των διαστάσεων του ίχνους της ιονίζουσας δέσμης επί του στόχου.

Η ανάλυση των φασμάτων φθορισμού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού ελεύθερης πρόσβασης PyMCA. Έγινε προσδιορισμός των εντάσεων των χαρακτηριστικών μεταβάσεων, τόσο μεμονωμένων φασμάτων φθορισμού προερχόμενα από σημειακή ακτινοβολία, όσο και πολλαπλών φασμάτων τα οποία προέκυψαν είτε από γραμμική σάρωση (line scan) είτε από επιφανειακή σάρωση (area scan). Οι εξαγόμενες εντάσεις σαν συνάρτηση της θέσης ακτινοβολίας επέτρεψαν την διεξαγωγή ποιοτικής και ποσοτικής στοιχειακής χαρτογράφησης του δείγματος.

Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της μεθόδου θεμελιωδών παραμέτρων. Η μέθοδος θεμελιωδών παραμέτρων επιτρέπει την ποσοτική ανάλυση χωρίς τη χρήση προτύπων, αλλά απαιτεί τη πλήρη γνώση των χαρακτηριστικών παραμέτρων της πειραματικής διάταξης (π.χ. γεωμετρία διάταξης, φάσμα ιονισμού, απόδοση ανιχνευτή). Η ποσοτική ανάλυση επιτεύχθηκε τόσο μέσω του προγράμματος ανάλυσης PyMCA, όσο και μέσω του κώδικα προσομοίωσης XMI-MSIM, ο οποίος επιτρέπει την προσομοίωση φασμάτων φθορισμού με μεθόδους Monte-Carlo. Διαθέτοντας επακριβή γνώση των χαρακτηριστικών του φασματοσκοπίου έγινε δυνατός ο προσδιορισμός διαδικασιών βαθμονόμησης είτε ομογενών δειγμάτων, είτε επιστρώσεων. Η ορθότητα της ποσοτικής ανάλυσης επιβεβαιώθηκε με ανάλυση μεταλλικών δειγμάτων. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τις αναμενόμενες τιμές.

Οι μετρήσεις σαρωτικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X πραγματοποιήθηκαν σε μεταλλικούς στόχους και σε φορητές εικόνες αγιογραφίας.

Ειδικότερα έγινε στοιχειακή χαρτογράφηση των νομισμάτων του 1 Ευρώ και του 1 cent του Ευρώ. Το νόμισμα του 1 Ευρώ αποτελείται από δύο διακριτές περιοχές, τον εσωτερικό δίσκο στον οποίο τα κύρια στοιχεία είναι ο Cu και Ni, και ο περιβάλλον εξωτερικός δακτύλιος, ο οποίος αποτελείται από τα κύρια στοιχεία Cu, Ni και Zn. Επίσης εντοπίστηκαν ιχνοστοιχεία Fe και Mn, κύρια στον εσωτερικό δίσκο. Πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση, ενώ παρατηρήθηκαν ισχυρά φαινόμενα μήτρας στην Κβ μετάβαση του Cu λόγω της διαφοροποίησης της συγκέντρωσης Ni μεταξύ εξωτερικού δακτυλίου και εσωτερικού δίσκου. Στην περίπτωση του 1 cent έγινε

προσδιορισμός του πάχους της επίστρωσης του χαλκού, τόσο με τη χρήση των K χαρακτηριστικών του Cu προερχόμενων από την επίστρωση, όσο και των K χαρακτηριστικών του Fe προερχόμενων από το υπόστρωμα. Η επίστρωση Cu προσδιορίστηκε περί τα 25 μm, ενώ παρουσιάζεται λεπτότερη στο κέντρο του νομίσματος από ότι στην περίμετρο. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και στις δύο όψεις του νομίσματος. Επιπλέον, έγινε μελέτη μεταλλικών δειγμάτων από μυκηναϊκούς τρίποδες. Από την ανάλυση προκύπτει ότι ο χαλκός αποτελεί την πρώτη ύλη κατασκευής τους, αλλά επιπλέον παρατηρήθηκαν μεταλλικά εγκλείσματα Fe, Zn, Sn και Pb.

Τέλος πραγματοποιήθηκε μελέτη φορητών εικόνων αγιογραφίας. Η στοιχειακή χαρτογράφηση επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό του είδους των χρωστικών, τον χαρακτηρισμό μεταλλικών παμφύλλων και την ανάδειξη αθέατων δια γυμνού οφθαλμού τεχνικών λεπτομερειών.

Συμπερασματικά επιτεύχθηκε η ανάπτυξη απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X, επιτρέποντας την στοιχειακή ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή απεικόνιση. Περιορισμοί της μεθόδου οφείλονται στις πεπερασμένες διαστάσεις του αντικειμένου το οποίο μπορεί να τοποθετηθεί εντός του κλειστού τύπου φασματοσκοπίου, στην ταχύτητα σάρωσης λόγω της απουσίας οπτικών ινών στην διάταξη, και τη μη δυνατότητα ανίχνευσης στοιχείων ατομικού αριθμού χαμηλότερα του Ca, λόγω της γεωμετρίας και της λειτουργίας του φασματοσκοπίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

## 7. Αναφορές

- [1] Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ Παπαγιάννης, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, Άσκηση 8: Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017
- [2] Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης, Δ Παπαγιάννης, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ για το μάθημα ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ Ι: “ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ”, Άσκηση 9: Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-Χ, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017.
- [3] P. Brouwer, *THEORY OF XRF Getting acquainted with the principles*, 2003. [www.panalytical.com](http://www.panalytical.com) (accessed October 29, 2019). [4] Λουκάς Κουτσοκέρας, Διπλωματική Εργασία, Ανακλαστικότητα ακτίνων - Χ, Ιωάννινα, n.d.
- [5] Vallières, Simon. (2016). Dose Enhancement with Nanoparticles in Radiotherapy Using Gold-Doxorubicin Conjugates. 10.13140/RG.2.2.24027.77601.
- [6] P. Vandenaabeele, M.K. Donais, *Mobile Spectroscopic Instrumentation in Archaeometry Research.*, *Appl. Spectrosc.* 70 (2016) 27–41. doi:10.1177/0003702815611063.
- [7] HORIBA Scientific, *Micro-XRF analysis for Biology/Medicine - HORIBA*, (2019). <https://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/applications/biology-medicine/> (accessed December 13, 2019).
- [8] K. Langstraat, A. Knijnenberg, G. Edelman, L. Van De Merwe, A. Van Loon, J. Dik, A. Van Asten, *Large area imaging of forensic evidence with MA-XRF*, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–11. doi:10.1038/s41598-017-15468-5.
- [9] M.J. Pushie, I.J. Pickering, M. Korbas, M.J. Hackett, G.N. George, *Elemental and chemically specific x-ray fluorescence imaging of biological systems*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 8499–8541. doi:10.1021/cr4007297.
- [10] C. Dr Paola Ricciardi – Research Scientist, The Fitzwilliam Museum, *icroArt Conservation with M-XRF Workshop | Blue Scientific*, (2017). <https://www.blue-scientific.com/micro-xrf-art-conservation-workshop/> (accessed December 13, 2019).]
- [11] BRUKER, *M4 TORNADO - Overview, Micro X-ray Fluorescence (μ-XRF) spectrometer | Bruker*, (2019). <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/overview.html> (accessed December 13, 2019).
- [12] <https://www.bruker.com/events/webinars/non-destructive-analysis-of-historical-paintings-with-spatially-resolved-xrf.html>
- [13] [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/webinars/XRF/presentations/Part-1\\_2\\_2014-04-30-wbnr-AoHP-MXRF-lowres.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/webinars/XRF/presentations/Part-1_2_2014-04-30-wbnr-AoHP-MXRF-lowres.pdf)
- [14] Alfeld, Matthias & Janssens, Koen & Dik, Joris & De Nolf, Wout & Van der Snickt, Geert. (2011). Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26. 267-9477. 10.1039/C0JA00257G.
- [15] B.N. GmbH, *Non-destructive Analysis of Historical Paintings with Spatially Resolved XRF Presenters*, (2014).

- [16] F.P. Romano, C. Caliri, P. Nicotra, S. Di Martino, L. Pappalardo, F. Rizzo, H.C. Santos, *Real-time elemental imaging of large dimension paintings with a novel mobile macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning technique*, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 773–781. doi:10.1039/c6ja00439c.
- [17] J. Sherman, *The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures*, *Spectrochim. Acta.* 7 (1955) 283–306. doi:10.1016/0371-1951(55)80041-0.
- [18] B.A.X.S. Microanalysis, *M. Manual*, M. Ora, *Manual M1 ORA / M1 MISTRAL*, (n.d.).
- [19] H. Ebel, *X-ray tube spectra*, *X-Ray Spectrom.* 28 (1999) 255–266. doi:10.1002/(SICI)1097-4539(199907/08)28:4<255::AID-XRS347>3.0.CO;2-Y.
- [20] T. Schoonjans, *XMI-MSIM Manual*, 2017. <http://lvserver.ugent.be/xmi-msim/xmi-msim-manual.pdf> (accessed January 22, 2019).
- [21] T. Schoonjans, V.A. Solé, L. Vincze, M. Sanchez del Rio, K. Appel, C. Ferrero, *A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers — Part 6. Quantification through iterative simulations*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 82 (2013) 36–41. doi:10.1016/J.SAB.2012.12.011.
- [22] Θεόφιλος Γιαννόπουλος, *Διπλωματική Εργασία, Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων - X: Ανάλυση πειραματικών δεδομένων με τη βοήθεια προσομοιώσεων Monte-Carlo*, Ιωάννινα, 2017.
- [23] Beckhoff, Burkhard & Kanngießner, Birgit & Langhoff, Norbert & Wedell, Reiner & Wolff, Helmut. (2006). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 10.1007/978-3-540-36722-2.
- [24] *Fano factor Handbook*, b210/pdf230, Markowicz, pdf236, Leo, b111
- [25] *Fano factor* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900218307435>
- [26] I.V. V. Kotov, H. Neal, P. O'Connor, P. O'Connor, *Pair creation energy and Fano factor of silicon measured at 185 K using 55Fe X-rays*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 901 (2018) 126–132. <https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2018.06.022>.
- [27] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I.P. Address, *Escape peaks and internal fluorescence in xray*, 582 (1972).
- [28] BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LTD *Certified Reference Materials*, n.d. [www.basrid.co.uk](http://www.basrid.co.uk) (accessed October 29, 2019).
- [29] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, J. Susini, *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 63–68. doi:10.1016/J.SAB.2006.12.002.
- [30] V.A. Solé, *X-Ray Fluorescence and Cultural Heritage : A Fundamental Parameters view Spectral XRF Components*, (n.d.).
- [31] *PyMca Contents PyMca Getting Started 1. Opening Your Files 2. Determining The Detector Calibration*, n.d. <http://pymca.sourceforge.net>. (accessed October 29, 2019).
- [32] *Defining new materials in the material editor — PyMca5 5.5.3 documentation*, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/xrf/material-definition/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [33] *Understanding and using the strip background — PyMca5 5.5.3 documentation*, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/xrf/strip-background/index.html> (accessed October 29, 2019).



- [34] XRF Analysis — PyMca5 5.5.3 documentation, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/training/quantification/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [35] Automatic Sample Matrix Refinement — PyMca5 5.5.3 documentation, (n.d.). <http://www.silx.org/doc/PyMca/dev/training/matrix/index.html> (accessed October 29, 2019).
- [36] L. Drake, 2014, “XRF User Guide”, <http://www.xrf.guru/styled/styled-9/index.html>, τελευταία πρόσβαση στις 21/05/2017.
- [37] Copper Development Association -Copper Alliance, Euro coin design, features and compositions all make use of the properties of copper alloys, (n.d.). <https://copperalliance.org.uk/about-copper/applications/coinage/copper-euro/> (accessed December 13, 2019).
- [38] C.G. Ryan, E. Clayton, W.L. Griffin, S.H. Sie, D.R. Cousens, SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 34 (1988) 396–402. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90063-8).
- [39] L. Vincze, K. Janssen, F. Adams, A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers-I. Unpolarized radiation, homogeneous samples, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 48 (1993) 553–573. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(93\)80060-8](https://doi.org/10.1016/0584-8547(93)80060-8).
- [40] M. Alfeld, J.V. Pedroso, M. Van Eikema Hommes, G. Van Der Snickt, G. Tauber, J. Blaas, M. Haschke, K. Erler, J. Dik, K. Janssens, A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 760–767. <https://doi.org/10.1039/c3ja30341a>.
- [41] C.G. Worley, S.S. Wiltshire, T.C. Miller, G.J. Havrilla, V. Majidi, Detection of visible and latent fingerprints using micro-X-ray fluorescence elemental imaging, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 57–63. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2005.00006.x>.
- [42] V. Thomsen, *Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence*, Spectrosc. (Santa Monica). 22 (2007) 46–50.
- [43] A. Heginbotham, V.A. Solé, CHARMed PyMca, Part I: A Protocol for Improved Inter-laboratory Reproducibility in the Quantitative ED-XRF Analysis of Copper Alloys, *Archaeometry.* 59 (2017) 714–730. <https://doi.org/10.1111/arcm.12282>.
- [44] A. Brunetti, B. Golosio, T. Schoonjans, P. Oliva, Use of Monte Carlo simulations for cultural heritage X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 108 (2015) 15–20. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2015.03.014>.
- [45] 1. De-excitation of atoms with vacant inner shell, n.d. [https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4929/10/10\\_chapter\\_1.pdf](https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/4929/10/10_chapter_1.pdf) (accessed October 29, 2019).
- [46] P. Bandyopadhyay and C.U. Segre, *Periodic Table*, (n.d.). <http://www.csrr.iit.edu/periodic-table.html> (accessed October 29, 2019).
- [47] X-ray Transition Energies Search Form, (n.d.). <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html> (accessed October 29, 2019).
- [48] Χ.Ζούμπος, Δ. Αναγνωστόπουλος, *Ανάπτυξη Νέων Διεργασιών και Μεθόδων Ελέγχου Ποιότητας Προϊόντων Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας της Παραδοσιακής Γιαννιώτικης Αργυροχρυσοχοΐας, Νέα Γνώση*



## 8. Πίνακες

### Πίνακες σχημάτων

<b>Σχήμα 2.</b> Αλληλεπίδραση ακτινών $-X$ με την ύλη. ....	13
<b>Σχήμα 3.</b> Αριστερά) Ανελαστική σκέδαση (Compton), Δεξιά) Ελαστική σκέδαση (Rayleigh)[3]. ....	14
<b>Σχήμα 4.</b> Τυπικό φάσμα φθορισμού από δείγμα μεταλλικού κράματος. ....	15
<b>Σχήμα 5.</b> Παραγωγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων- $X$ . [3] .....	16
<b>Σχήμα 6.</b> Οι ισχυρότερες φωτονικές μεταβάσεις ακτίνων $-X$ και η ονοματολογία τους. [3].....	17
<b>Σχήμα 7.</b> α) Σωματίδιο ενέργειας 20 keV έχει ενέργεια ικανή να ιονίσει ηλεκτρόνιο της K στοιβάδας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα από το υδρογόνο ( $Z=1$ ) μέχρι το μολυβδένιο ( $Z=42$ ). Η ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου είναι 0.0136 keV, ενώ η ενέργεια ιονισμού της K στοιβάδας του μολυβδενίου είναι 19.99 keV. Για το τεχνίτιο ( $Z=43$ ) η απαραίτητη ενέργεια ιονισμού της K στοιβάδας είναι 21.04 keV, οπότε το προσπίπτον σωματίδιο δεν έχει την απαραίτητη ενέργεια για τον ιονισμό της K στοιβάδας. β) Ενέργεια ιονισμού ατομικού ηλεκτρονίου από τα K, L, M ατομικά τροχιακά, σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού. Η ενέργεια ιονισμού αυξάνει μονότονα με τον ατομικό αριθμό[1,2],.....	18
<b>Σχήμα 8.</b> Πιθανότητα ιονισμού (ενεργός διατομή) ηλεκτρονίου της K στοιβάδας σαν συνάρτηση του ατομικού αριθμού $Z$ , κατά τον βομβαρδισμό του ατόμου με φωτόνιο ή ηλεκτρόνιο, ενέργειας 20 keV. Το σωματίδιο έχει επαρκή ενέργεια ώστε να ιονίζει ηλεκτρόνια της K στοιβάδας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα μέχρι το μολυβδένιο ( $Z=42$ ). Η πιθανότητα αυξάνει μονότονα με τον ατομικό αριθμό στην περίπτωση των φωτονίων, ενώ ελαττώνεται στην περίπτωση των ηλεκτρονίων[1,2]. ....	19
<b>Σχήμα 9.</b> Αριστερά) Ένα ηλεκτρόνιο από την K στοιβάδα του ατόμου διεγείρεται και απομακρύνεται, και στη συνέχεια, μία οπή δημιουργείται (ιονισμός του ατόμου), Δεξιά) Η K οπή καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο της $L_{III}$ υποστοιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου (Φωτονική αποδιέγερση - Radiative transition)[4].....	20
<b>Σχήμα 10.</b> α) Αποδιέγερση μέσω μη φωτονικής μετάβασης (ηλεκτρόνιο Auger). Ηλεκτρόνιο της $L_I$ υποστοιβάδας καταλαμβάνει την οπή της K στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας προσφέρεται σε ηλεκτρόνιο της $L_{II}$ υποστοιβάδας, το οποίο εγκαταλείπει το άτομο. β) Αποδιέγερση μέσω μη φωτονικής μετάβασης Coster-Kronig, όπου η οπή στην υποστοιβάδα $L_I$ καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνιο μιας υψηλότερης υποστοιβάδας, της ίδιας στοιβάδας και η διαφορά ενέργειας χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την M στοιβάδα. γ) Η μη φωτονική μετάβαση super Coster-Cronig στην οποία το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ανήκει στην ίδια στοιβάδα με το ηλεκτρόνιο που έχει καταλάβει την οπή.[ 5].....	21
<b>Σχήμα 11.</b> Απορρόφηση εισερχόμενης ακτινοβολίας φθορισμού ακτινών $-X$ [3].....	22
<b>Σχήμα 12.</b> Κύριος και δευτερεύων φθορισμός ακτινών $-X$ [3].....	23
<b>Σχήμα 13.</b> Το φασματοσκόπιο M4 Tornado. Διαθέτει κινητή τράπεζα με μετρήσιμη επιφάνεια 200 mm x 160 mm, μέγιστο ύψος δείγματος 120 mm, μέγιστο βάρος δείγματος 7 kg και ταχύτητα σάρωσης έως 100 mm / s και με ελάχιστο μέγεθος βήματος 4 $\mu$ m.[11] .....	24

<b>Σχήμα 14.</b> Αριστερά) Μικροσπίλ και μικροηλεκτρονική διάταξη. Δεξιά) Η οπτικοποίηση του μικροσπιλ μετά την εφαρμογή της απεικονιστικής φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X [11].....	25
<b>Σχήμα 15.</b> Οι στοιχειακές ανιχνεύσεις Fe (b), K (c) και Cl (d) και ενός συνδυασμένου στοιχειακού χάρτη (e) από ένα μαύρο μπλουζάκι (a), που περιέχει πολλά μοτίβα αιμορραγίας. [8] .....	26
<b>Σχήμα 16.</b> Στοιχειακή χαρτογράφηση μπλούζας όπου παρουσιάζεται ο χαλκός που δείχνει την παρουσία οπών σφαίρας. Οι διάφοροι χρωματισμοί στους κύκλους αντιστοιχούν στους διάφορους τύπους πυρομαχικών, δηλαδή CBC Magtech (μαύρο), Speer Lawman (πράσινο) και Makarov (κίτρινο).[8] .....	27
<b>Σχήμα 17.</b> Παράδειγμα βιολογικής απεικόνισης με φθορισμού ακτίνων X. Το πλαίσιο α δείχνει ένα στεφανιαίο τμήμα του ανθρώπινου εγκεφάλου που λήφθηκε μετά το θάνατο από ένα άτομο που πάσχει από σκλήρυνση κατά πλάκας, με κανονικοποιημένα επίπεδα σιδήρου, ψευδαργύρου και χαλκού που υποδεικνύονται ως αποχρώσεις του κόκκινου, του πράσινου και του μπλε.[9] .....	28
<b>Σχήμα 18.</b> Φασματοσκόπιο Macro-XRF (M6-Jetstream) της εταιρίας Bruker. Το συγκεκριμένο φασματοσκόπιο έχει σχεδιαστεί για τη μη καταστρεπτική στοιχειακή ανάλυση μεγάλων δειγμάτων. Η κινητικότητα του οργάνου επιτρέπει την τοποθέτησή του στο χώρο του αντικειμένου ενδιαφέροντος, είτε σε γκαλερί, μουσείο κτλπ. Οι μέγιστες διαστάσεις σάρωσης έχουν είναι 800 mm x 600 mm με ελάχιστο βήμα σάρωσης 100 μm και ταχύτητες μέχρι 100 mm / s.[12,13].....	29
<b>Σχήμα 19.</b> Επάνω αριστερά) Σλαβική αιοιογραφία. Επάνω δεξιά) Στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το M6 Jetstream, και αποκαλύπτοντας τα στοιχεία Cu,Zn, Ti, Fe, Sr, K, Ba, Se, Cd, Cr και Mn.[13].....	29
<b>Σχήμα 20.</b> Στοιχειακοί χάρτες, που αποκτήθηκαν από το " Patch of Grass " του Vincent van Gogh, που δείχνει το κρυμμένο πορτρέτο μιας γυναίκας. (α) και (β) δείχνουν την κατανομή Sb, ενώ (c) και (d) δείχνουν την κατανομή Hg.[ 13] .....	30
<b>Σχήμα 21.</b> α) Πρωτογενής φθορισμός, β) Δευτερογενής φθορισμός, γ) Τριτογενής φθορισμός.....	31
<b>Σχήμα 22.</b> Γεωμετρία εισερχομένης και εξερχομένης δέσμης ακτίνων-X στο δείγμα. ....	33
<b>Σχήμα 23.</b> Βασική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF[3].....	35
<b>Σχήμα 24.</b> Αριστερά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου ενεργειακού διασκεδασμού EDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-X ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ανιχνευτής υψηλής ενεργειακής ικανότητας(detector), 4) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer). Δεξιά) Σχηματική διάταξη φασματοσκοπίου διασκεδασμού μήκους κύματος WDXRF: 1) Λυχνία ακτίνων-X ως πηγή πρωτεύουσας ακτινοβολίας (X-ray source), 2) δειγματοφορέας (Sample), 3) ευθυγραμμιστές, 4) κρύσταλλος αναλυτής (analyzing crystal), 5) ανιχνευτής (detector), 6) σύστημα συλλογής δεδομένων (Electronics-Computer). ....	35
<b>Σχήμα 25.</b> Το φασματοσκόπιο M1 Mistral της εταιρίας Bruker. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το φασματοσκόπιο (αριστερά) και από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή (δεξιά).[18].....	36
<b>Σχήμα 26.</b> Σχεδιασμός τοποθέτησης της διάταξης. Η διάταξη πρέπει να εγκατασταθεί σε επιφάνεια χωρίς κραδασμούς για σωστή υποστήριξη. Για μια απρόσκοπτη κυκλοφορία του αέρα ψύξης, μια ελάχιστη απόσταση 20 cm από τον τοίχο είναι απαραίτητη.[18].....	36
<b>Σχήμα 27.</b> Το φασματοσκόπιο M1 Mistral του εργαστηρίου ακτίνων X του Τ.Μ.Ε.Υ. Αριστερά) Το όργανο με κλειστό παράθυρο ασφαλείας σε λειτουργία. Μέση-Δεξιά) Το νόμισμα του 1 cent επί του δειγματοφορέα, ο οποίος αποτελείται από κινητή τράπεζα (x-y-z).....	37

<b>Σχήμα 28.</b> Θέσεις εικονιδίων ασφαλής λειτουργίας του M1 Mistral. [18] .....	39
<b>Σχήμα 29.</b> Αρχή λειτουργίας λυχνίας ακτίνων-X. ....	40
<b>Σχήμα 30.</b> Αριστερά: Συνεχές φάσμα των ακτίνων-X λυχνίας W (προσομοίωση XMI μοντέλο Ebel). Η υψηλή τάση λειτουργίας της λυχνίας ακτίνων-X έχει προσομοιωθεί για 30, 40 και 50 kV. Δεξιά: Φάσμα των L ακτίνων-X λυχνίας W (προσομοίωση XMI μοντέλο Ebel).....	41
<b>Σχήμα 31.</b> Αρχή λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων X.[3] .....	42
<b>Σχήμα 32.</b> Αριστερά) Μονοχρωματική ακτινοβολία ενέργειας $E_0$ προσπίπτει σε ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής καταγράφει ενεργειακή κατανομή φωτονίων, η οποία περιγράφεται από συνάρτηση Gauss. Το εύρος της κατανομής προσδιορίζεται από την ποσότητα f.w.h.m, η οποία ισούται με την ενεργειακή διαπλάτυνση στο ήμισυ του μεγίστου ύψους της . ....	43
<b>Σχήμα 33.</b> Οι τέσσερις διαφορετικές μάσκες που χρησιμοποιεί το φασματοσκόπιο M1-Mistral. ....	44
<b>Σχήμα 34.</b> Αρχικό παράθυρο προβολής, και η πρώτη καρτέλα (Input parameters) του XMI - MSIM σε λειτουργικό σύστημα Windows 7.[ 20].....	45
<b>Σχήμα 35.</b> Η δεύτερη και τρίτη καρτέλα προβολής του προγράμματος XMI.[ 20] .....	46
<b>Σχήμα 36.</b> Παράδειγμα ορισμού του αριθμού φωτονίων ανά διακριτή γραμμή (10000) και διάστημα (10000). Ο αριθμός αλληλεπιδράσεων ανά τροχιά ορίζεται και αυτός από κάτω (2). [20] .....	47
<b>Σχήμα 37.</b> Δημιουργία δείγματος με το πρόγραμμα XMI - MSIM. [20] .....	48
<b>Σχήμα 38.</b> Διαδικασία δημιουργίας του υλικού Ag-PbO με πάχος 1 cm το οποίο ορίζεται δεξιά. Η πυκνότητα του υλικού υπολογίζεται και προσθέτεται αυτόματα, αλλά δίνεται και η δυνατότητα να τροποποιηθεί χειροκίνητα. [20].....	48
<b>Σχήμα 39.</b> Επιλογή υλικού από τον ενσωματωμένο κατάλογο. Αριστερά) Παράθυρο επιλογής ένωσης από βάση δεδομένων NIST. Κέντρο) Ο κατάλογος ενώσεων από το αναδυόμενο παράθυρο. Δεξιά) Η επιλογή της ένωσης της γλυκόζης ως παράδειγμα σε πάχος 1cm. [16] .....	49
<b>Σχήμα 40.</b> Πρόσθεση του στρώματος αέρα μεταξύ του υλικού και της δέσμης των ακτίνων X.....	50
<b>Σχήμα 41.</b> Η σωστή ρύθμιση για τη δημιουργία ενός υλικού που αποτελείται από Ag και PbO σε συνθήκες ατμόσφαιρας. Παρατηρούμε ότι το στρώμα αέρα 2 cm βρίσκεται πάνω από το προς μελέτη υλικό, και η επιλογή Reference Layer είναι κλικαρισμένη για το Ag-PbO.....	51
<b>Σχήμα 42.</b> Η σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας από την επιλογή [Show geometry help] η οποία βρίσκεται στο τέλος της ενότητας Geometry. [20].....	52
<b>Σχήμα 43.</b> Η γεωμετρία του φασματοσκοπίου M1 Mistral που αποτελείται από 9 παραμέτρους. Η κάθε παράμετρος εξηγείται παρακάτω. [20].....	52
<b>Σχήμα 44.</b> Η ενότητα του Ιονισμού (Excitation) στο XMI-MSIM. [20].....	54
<b>Σχήμα 45.</b> Παράδειγμα ρυθμίσεων παραμέτρων για διακριτές και συνεχείς ενέργειες από τις επιλογές Add ή Edit. [20].....	56
<b>Σχήμα 46.</b> Επεξεργασία απορροφητών δέσμης (Beam absorbers) και ανίχνευσης (Detection absorbers). Η προσθήκη και επεξεργασία των απορροφητών επιτυγχάνεται από τις επιλογές Add και Edit. Η επιλογή Add δημιουργεί ένα νέο υλικό. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει προστεθεί η ατμόσφαιρα σαν απορροφητής και στις δύο επιλογές, με πάχη 10 και 2.5 cm. [20] .....	56
<b>Σχήμα 48.</b> Η δεύτερη καρτέλα ελέγχου της προσομοίωσης (Simulation controls) του XMI-MSIM. [20] .....	59

<b>Σχήμα 49.</b> Ο πίνακας ελέγχου της καρτέλας Simulation controls του XMI-MSIM[20] .....	59
<b>Σχήμα 50.</b> Οι επιλογές της ενότητας Options στην καρτέλα Simulation controls. [20] .....	61
<b>Σχήμα 51.</b> Επιλογές εξαγωγής αποτελεσμάτων (export results). [20] .....	61
<b>Σχήμα 52.</b> Εκτέλεση της προσομοίωσης. Όταν όλες οι απαιτούμενες επιλογές έχουν ρυθμιστεί σωστά, η προσομοίωση μπορεί να ξεκινήσει κάνοντας κλικ στο κουμπί Αναπαραγωγή. Μετά από αυτό, παρατηρείται μεγάλη παραγωγή πληροφορίας που φαίνεται στο παράθυρο καταγραφής δεξιά, καθώς και κάποια δραστηριότητα στις γραμμές προόδου. [20] .....	62
<b>Σχήμα 53.</b> Αποτελέσματα προσομοίωσης με το XMI. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα παρατηρούνται οι κορυφές των στοιχείων Cr, Fe και Ni καθώς και οι εντάσεις στο κάτω μέρος της καρτέλας. [20].....	63
<b>Σχήμα 54.</b> Οι δύο επιλογές ιδιοτήτων (Properties) για την απεικόνιση του φάσματος στην 3 <sup>η</sup> καρτέλα, της περιγραφής των αποτελεσμάτων. [20] .....	64
<b>Σχήμα 55.</b> Επιλογή των γραμμών φθορισμού και εμφάνιση του αριθμού αλληλεπιδράσεων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα για το κράμα CrFeNi μπορούμε να παρατηρήσουμε τις εντάσεις όλων των κορυφών των στοιχείων που διέπουν το κράμα, καθώς και τη συνεισφορά του αριθμού αλληλεπιδράσεων στη παραγωγή του φάσματος. ....	65
<b>Σχήμα 56.</b> Τοποθεσία του εικονιδίου για τη ρύθμιση της πηγής των ακτίνων X. [20].....	66
<b>Σχήμα 57.</b> Το παράθυρο διαλόγου για τη δημιουργία του μοντέλου της λυχνίας των ακτίνων X (Ebel model). Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχει δημιουργηθεί το μοντέλο της λυχνίας του φασματοσκοπίου M1 Mistral. Οι παράμετροι που διέπουν το συγκεκριμένο μοντέλο εξηγούνται αναλυτικά παρακάτω. ...	67
<b>Σχήμα 58.</b> Η προσθήκη των διακριτών και συνεχών ενεργειών στην ενότητα Excitation για τη μοντελοποίηση της λυχνίας των ακτίνων X στο πρόγραμμα XMI-MSIM, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. ...	69
<b>Σχήμα 59.</b> Τοποθεσία του εικονιδίου για ομαδοποιημένες προσομοιώσεις, [Batch mode]. [20] .....	69
<b>Σχήμα 60.</b> Επιλογή ενός ή περισσότερων αρχείων για την ομαδοποιημένη προσομοίωση.....	70
<b>Σχήμα 61.</b> Παράμετροι ομαδοποιημένης προσομοίωσης. Ο χρήστης μπορεί να επιλέξει μία ή και δύο σχετικές παραμέτρους για την ομαδοποιημένη προσομοίωση. ....	71
<b>Σχήμα 62.</b> Γενικές επιλογές του οδηγού ομαδοποιημένων προσομοιώσεων. Οι επιλογές αυτές είναι οι ίδιες που αναφέρθηκαν για τη 2 <sup>η</sup> καρτέλα Simulation controls. ....	72
<b>Σχήμα 63.</b> Καθορισμός του εύρους και του αριθμού των βημάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της παραμέτρου. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα οι αριθμοί που βρίσκονται στα κουτιά [Start], [End] και [#Steps] αφορούν πάχος ανιχνευτή σε cm. ....	73
<b>Σχήμα 64.</b> Παράθυρο γραφικής παράστασης για μια μεταβλητή παράμετρο, χρησιμοποιώντας την ομαδοποίηση προσομοίωσης (Batch mode). [20] .....	74
<b>Σχήμα 65.</b> Παράθυρο γραφικής παράστασης για δύο μεταβλητές παραμέτρους, χρησιμοποιώντας την ομαδοποίηση προσομοίωσης (Batch mode). [20].....	74
<b>Σχήμα 66.</b> Ένταση των Κα χαρακτηριστικών μεταβάσεων σαν συνάρτηση του ατομικού Z, για τάση στα άκρα της λυχνίας ακτίνων-X ίση με 50, 40 και 30 kV [48]......	75
<b>Σχήμα 67.</b> Σύγκριση της απόδοσης του φασματοσκοπίου M1 Mistral, για δεδομένα προσομοίωσης και πειράματος.....	76

<b>Σχήμα 68.</b> Πειραματικός προσδιορισμός του f.w.h.m της Ka μετάβασης σε καθαρό χαλκό, χρησιμοποιώντας το φασματοσκόπιο M1 Mistral, της εταιρίας Brucker. Η τιμή του f.w.h.m είναι 153.1 eV .....	78
<b>Σχήμα 69.</b> Συσχέτιση της ενεργειακής διαπλάτυνσης της φασματικής γραμμής με την ενέργεια της χαρακτηριστικής φωτονικής μετάβασης (Energy resolution determination.opj) .....	80
<b>Σχήμα 70.</b> Αριστερά) Το μετρηθέν φάσμα καθαρού χαλκού. Δεξιά) Προσαρμογή της κατανομής στη μηδενική ενέργεια με συνάρτηση Gauss. Το F.W.H.M είναι ίσο με 64 eV, και αντιστοιχεί στον ηλεκτρονικό θόρυβο του συστήματος ανίχνευσης του φασματοσκοπίου. ....	81
<b>Σχήμα 71.</b> Ελάχιστα όρια ανίχνευσης για καθαρά στοιχεία τα οποία έχουν μετρηθεί με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. ....	82
<b>Σχήμα 72.</b> Λόγος κορυφών $K_{\text{escape peak}}$ προς την κύρια κορυφή μετάβασης Ka για διάφορα στοιχεία τα οποία έχουν μετρηθεί με το φασματοσκόπιο M1 Mistral σε σχέση με την ενέργεια φωτονίου. Παρατηρούμε ότι για τα ελαφριά στοιχεία ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος και έτσι περισσότερα φωτόνια αποδρούν από ανιχνευτή πυριτίου. Για βαρύτερα στοιχεία μεγαλύτερου ατομικού αριθμού Z ο λόγος είναι αρκετά μικρότερος και έτσι τα φωτόνια που αποδρούν από τον ανιχνευτή είναι λιγότερα. ...	85
<b>Σχήμα 73.</b> Οι τέσσερις μάσκες του M1 - Mistral.....	86
<b>Σχήμα 74.</b> Αντιπροσωπευτικό φάσμα της κάρτας SIM κατά τη σάρωση στον άξονα x, χρησιμοποιώντας τη μάσκα 700(d). ....	87
<b>Σχήμα 75.</b> Σάρωση κατά τον άξονα x : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. ....	88
<b>Σχήμα 76.</b> Σάρωση κατά τον άξονα y : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. ....	89
<b>Σχήμα 77.</b> Απεικόνιση της κατανομής έντασης για την μάσκα διαμέτρου 700 $\mu\text{m}$ . ....	90
<b>Σχήμα 78.</b> Άξονας -x : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.....	91
<b>Σχήμα 79</b> Άξονας -y : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. ....	91
<b>Σχήμα 80.</b> Άξονας -x : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.....	93
<b>Σχήμα 81.</b> Άξονας -y : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.....	93
<b>Σχήμα 82.</b> Απεικόνιση της κατανομής έντασης για τη μάσκα 200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ .....	94
<b>Σχήμα 83</b> Άξονας -x : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.....	95
<b>Σχήμα 84</b> Άξονας -y : Αριστερά) Ένταση της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας. Δεξιά) Μεταβολή της έντασης της Ka του Cu σαν συνάρτηση της θέσης της μάσκας.....	95
<b>Σχήμα 85.</b> Σύγκριση μεταξύ των εντάσεων της Ka του καθαρού χαλκού, για τις διαφορετικές μάσκες του φασματοσκοπίου.....	97
<b>Σχήμα 86.</b> Ένταση φωτονίων σαν συνάρτηση του εμβαδού της μάσκας. ....	97

- Σχήμα 87.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων  $X$  των πρότυπων μεταλλικών δειγμάτων  $SS$  στα οποία έχει γίνει προσαρμογή καμπυλών, για τον υπολογισμό των αριθμών φωτονίων. Η γραμμή σημείων με το γκριζό χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος (data), ενώ οι υπόλοιποι χρωματισμοί αντιστοιχούν στα στοιχεία τα οποία είναι παρόντα στο δείγμα. Με καφέ χρώμα παρουσιάζεται το  $Zr$  το οποίο είναι πρόσμιξη στον ανιχνευτή  $Si$  του φασματοσκοπίου, και που δεν είναι παρών στο πρότυπο δείγμα. .... 100
- Σχήμα 88.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων  $X$  των πρότυπων μεταλλικών δειγμάτων  $SS$ , στα οποία έχει γίνει προσαρμογή καμπυλών, για τον υπολογισμό των αριθμών φωτονίων. Η γραμμή σημείων με το γκριζό χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος (data), ενώ οι υπόλοιποι χρωματισμοί αντιστοιχούν στα στοιχεία τα οποία είναι παρόντα στο δείγμα. Με καφέ χρώμα παρουσιάζεται το  $Zr$  το οποίο είναι μία πρόσμιξη στον ανιχνευτή  $Si$  του φασματοσκοπίου, και που δεν είναι παρών στο πρότυπο δείγμα..... 102
- Σχήμα 89.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Cr$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό ( $\alpha$ ), δευτερογενή ιονισμό ( $\beta$ ), και τριτογενή ιονισμό ( $\gamma$ ). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή. .... 104
- Σχήμα 90.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Mn$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή. .... 105
- Σχήμα 91.** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Fe$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή. .... 106
- Σχήμα 92. Επάνω)** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Ni$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). **Κάτω)** Σύγκριση των ονομαστικών συγκεντρώσεων του  $Mo$  (άξονας  $x$ ) και των πειραματικά προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων (άξονας  $y$ ). Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα PyMCA θεωρώντας πρωτογενή ιονισμό (επάνω), δευτερογενή ιονισμό (μέσον), και τριτογενή ιονισμό (κάτω). Η διακεκομμένη γκριζα γραμμή αντιστοιχεί στο γεωμετρικό τόπο των σημείων με ταυτόσημη ονομαστική και πειραματική τιμή. .... 107
- Σχήμα 93.** Συγκρίσεις στοιχείων που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα πρότυπα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη τριτογενή φαινόμενα φθορισμού. .... 108
- Σχήμα 94.** Φάσμα εκπομπής ακτίνων  $X$  του μεταλλικού κράματος με κωδική ονομασία Arg\_02. Η γραμμή σημείων με το γκριζό χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος το οποίο μετρήθηκε με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων  $X$ , ενώ οι χρωματισμένες γραμμές αντιστοιχούν στο fit(προσαρμογή της ενεργούς καμπύλης) για τον υπολογισμό της έντασης και των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στο κράμα. Το υπόβαθρο, το οποίο έχει αφαιρεθεί, αντιστοιχεί στην μπλε γραμμή.



Παρατηρούνται οι κορυφές μεταβάσεων K και L των στοιχείων, Ti, V, Ta, Nb και Mo καθώς και η πρόσμιξη Zr στον ανιχνευτή του φασματοσκοπίου στα 15,77 keV. ....	109
<b>Σχήμα 95.</b> Σύγκριση των στοιχειακών συγκεντρώσεων με βάση τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και ηλεκτρονικά επαγόμενης εκπομπής ακτίνων-X (EPMA). ....	111
<b>Σχήμα 96.</b> Φάσμα εκπομπής ακτίνων X του μεταλλικού δείγματος με κωδική ονομασία Ni21-Al17. Η γραμμή σημείων με το γκριζό χρώμα αντιστοιχεί στη γραφική παράσταση του δείγματος το οποίο μετρήθηκε με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X, ενώ οι χρωματισμένες γραμμές αντιστοιχούν στο fit αντιστοιχεί στο fit (προσαρμογή της ενεργούς καμπύλης) για τον υπολογισμό της έντασης και των συγκεντρώσεων που υπάρχουν στο κράμα. Το υπόβαθρο, το οποίο έχει αφαιρεθεί, αντιστοιχεί στην μαύρη γραμμή. Οι μεταβάσεις των στοιχείων που φαίνονται στη γραφική παράσταση είναι οι Ka και Kβ των Cr, Mn, Fe και Ni. Οι μεταβάσεις του Al δε μπορούν να ανιχνευτούν από το φασματοσκόπιο M1-Mistral. Κάτω απ' τα 5 keV παρουσιάζονται επίσης και οι κορυφές διαφυγής των στοιχείων Cr, Mn και Fe. ....	112
<b>Σχήμα 97.</b> Σύγκριση των ονομαστικών στοιχειακών συγκεντρώσεων με τις εξαγόμενες τιμές από τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και ηλεκτρονικά επαγόμενης εκπομπής ακτίνων-X (EPMA). ....	113
<b>Σχήμα 98.</b> <i>Αριστερά) Το νόμισμα που χαρτογραφήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral. Η περιοχή χαρτογράφησης οριοθετείται από το χαρτί, κάτω από το νόμισμα, όπως φαίνεται στην εικόνα. Δεξιά) Η δημιουργία της περιοχής χαρτογράφησης με το λειτουργικό πρόγραμμα του φασματοσκοπίου. Οι διαστάσεις που δημιουργήθηκαν ήταν x: 27 mm και y: 8 mm. Κάτω) Η περιοχή χαρτογράφησης του νομίσματος χρησιμοποιώντας τη κυκλική μάσκα διαμέτρου 700 μm. ....</i>	115
<b>Σχήμα 99.</b> Τα δύο φάσματα φθορισμού ακτίνων X από ένα εσωτερικό, και ένα εξωτερικό σημείο μέτρησης για το νόμισμα του ενός Ευρώ, άξονας x : Ενέργεια (keV) και άξονας y: Πλήθος φωτονίων (Counts), στα οποία έχει γίνει εφαρμογή προσαρμογής καμπυλών. Παρατηρούμε ότι στον εξωτερικό δακτύλιο (α) κυριαρχούν τα στοιχεία Cu, Zn, Ni. Επίσης παρατηρείται σε μικρή ποσότητα και το στοιχείο του Mn. Στον εσωτερικό δακτύλιο (β) κυριαρχούν τα στοιχεία Cu και Ni ενώ ο ψευδάργυρος απουσιάζει. Επίσης παρατηρούνται σε μικρότερες ποσότητες και στοιχεία Fe και Mn. ....	116
<b>Σχήμα 100.</b> Στοιχειακή χαρτογράφηση στο νόμισμα του 1 €. ....	118
<b>Σχήμα 101.</b> Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo για τις Ka και Kβ μεταβάσεις του Cu. Επάνω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο ομογενές δυαδικό σύστημα $Cu_xNi_{1-x}$ . Κάτω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Cu σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο ομογενές δυαδικό σύστημα $Cu_xZn_{1-x}$ . ....	119
<b>Σχήμα 102.</b> Επάνω) Cu Ka σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni και Zn στο κράμα NiCuZn. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε κράματα $Ni_xCu_{0.75}Zn_y$ , δηλαδή 75% κατά βάρος Cu και το άθροισμα Ni και Zn είναι 25%. Κάτω) Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε κράματα $Ni_xCu_{0.75}Zn_y$ , δηλαδή 75% κατά βάρος Cu και το άθροισμα Ni και Zn είναι 25%. (500 events, 10x10 (121) grind) ....	120
<b>Σχήμα 103.</b> Αποτελέσματα προσομοιώσεων Monte Carlo για τις Ka και Kβ μεταβάσεις του Ni. Επάνω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Cu στο	

ομογενές δυαδικό σύστημα $Cu_{1-x}Ni_x$ . Κάτω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Ni σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni στο ομογενές δυαδικό σύστημα $Cu_{1-x}Ni_x$ . .....	121
<b>Σχήμα 104.</b> Αποτελέσματα προσομοιώσεων του κώδικα XMI-MSIM για τις Ka και Kβ μεταβάσεις του Zn. Επάνω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Zn σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Zn στο ομογενές δυαδικό σύστημα $Cu_{1-x}Zn_x$ . Κάτω) Σχετική ένταση των K μεταβάσεων του Zn σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Zn στο ομογενές δυαδικό σύστημα $Ni_{1-x}Zn_x$ . .....	122
<b>Σχήμα 105.</b> Επάνω) Zn Ka σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni. Η ένταση παραμένει σταθερή σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni (Cu+Ni=100-Zn). Κάτω Zn Kβ σαν συνάρτηση της κατά βάρος σύστασης του Ni. Η ένταση παραμένει σταθερή σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni (Cu+Ni=100-Zn. Ποιο σταθερή η Kβ από την Ka. Η Ka μετάβαση του Zn δεν είναι ικανή για να ιονίζει την Ka του Cu. Η Kβ μετάβαση του Zn , είναι ικανή για να ιονίσει την Ka του Cu.).....	123
<b>Σχήμα 106.</b> Φαινόμενα μήτρας τα οποία παρατηρούνται στον εσωτερικό δακτύλιο του ενός Ευρώ. ....	124
<b>Σχήμα 107.</b> Οι δύο σάρωσεις 361 σημείων στο νόμισμα του ενός λεπτού του ευρώ. Δεξιά) Η σάρωση της επιφάνειας με την κοινή ευρωπαϊκή πλευρά και κάτω δεξιά το καθαρό Ga. Αριστερά) Η σάρωση της εθνικής πλευράς (τριήρης) και κάτω δεξιά το κράμα του CuBiSn. ....	125
<b>Σχήμα 108.</b> Πάνω) Φάσμα του νομίσματος του 1 λεπτού του ευρώ σε γραμμική κλίμακα. Κάτω) Το ίδιο φάσμα σε λογαριθμική κλίμακα, όπου παρατηρείται ότι η κορυφή διαφυγής του χαλκού (6,307 keV) επικαλύπτεται από την Ka μετάβαση του σιδήρου. (6,402 keV). .....	126
<b>Σχήμα 109.</b> Αριστερά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί χαλκός στο νόμισμα του ενός λεπτού (εθνική όψη). Οι μετρήσεις δεξιά του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν το συνολικό αριθμό φωτονίων που έχουν ανιχνευθεί για το χαλκό. Δεξιά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί σίδηρος. ....	127
<b>Σχήμα 110.</b> Αριστερά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί χαλκός στο νόμισμα του ενός λεπτού (κοινή όψη). Οι μετρήσεις δεξιά του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν το συνολικό αριθμό φωτονίων που έχουν ανιχνευθεί για το χαλκό. Δεξιά) Η χαρτογραφημένη περιοχή όπου έχει ανιχνευθεί σίδηρος. ....	127
<b>Σχήμα 111.</b> Δομή του νομίσματος του 1 cent. Επίστρωση χαλκού, της τάξης των 20-30 $\mu m$ , επί σιδήρου πάχους της τάξης των mm. ....	129
<b>Σχήμα 112.</b> Μαζικός συντελεστής του Cu. Σημειώνονται οι ενεργειακές θέσεις των Ka και Kβ μεταβάσεων του Cu. ....	130
<b>Σχήμα 113.</b> Σχετική ένταση της Ka και Kβ του Cu σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης Cu επί υποστρώματος Fe «απείρου πάχους». ....	131
<b>Σχήμα 114.</b> Υπολογισμός πάχους επίστρωσης χαλκού για το νόμισμα του ενός λεπτού για την εθνική όψη και κοινή όψη του νομίσματος από την Ka μετάβαση του Cu. ....	132
<b>Σχήμα 115.</b> Μαζικός συντελεστής του Cu και Fe. Σημειώνονται οι ενεργειακές θέσεις των Ka και Kβ μεταβάσεων του Fe. ....	134
<b>Σχήμα 116.</b> Σχετική ένταση της Ka (αριστερά) και Kβ (δεξιά) του Fe σαν συνάρτηση του πάχους της επίστρωσης Cu. ....	134
<b>Σχήμα 117.</b> Υπολογισμός πάχους επίστρωσης χαλκού για το νόμισμα του ενός λεπτού για την κοινή όψη του νομίσματος από την Ka μετάβαση του Fe. ....	136

<b>Σχήμα 118.</b> Σχηματισμός των διαστάσεων σάρωσης με το M1 Mistral (αριστερά). Φωτογραφία σάρωσης, για ένα από τα 153 σημεία σάρωσης με το M1 Mistral (δεξιά). .....	137
<b>Σχήμα 119.</b> Φάσμα φθορισμού ακτίνων X από σημείο του δείγματος TPA 747.1. ....	138
<b>Σχήμα 120.</b> Οι στοιχειακές απεικονίσεις του δείγματος "TPA 747.1B". Παρατηρούμε ότι οι χαρτογραφημένες περιοχές του δείγματος αποκαλύπτουν στοιχεία όπως χαλκός, σίδηρος, ψευδάργυρος, μόλυβδος και κασσίτερος. ....	139
<b>Σχήμα 121.</b> Αριστερά) Χρωματική στοιχειακή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων: χαλκός, ψευδάργυρος και μόλυβδος. Δεξιά) Χρωματική στοιχειακή συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων: χαλκός, σίδηρος και ψευδάργυρος. ....	139
<b>Σχήμα 123.</b> Φάσμα φθορισμού ακτίνων X, από ένα τυχαίο σημείο του μυκηναϊκού δείγματος TPA 772.1B. ....	141
<b>Σχήμα 124.</b> Οι περιοχές στο μυκηναϊκό δείγμα όπου έχουν ανιχνευθεί Cu (α), Fe (β), Pb (γ) και Zn (δ). Επίσης στο διάγραμμα του χαλκού φαίνεται το μήκος σάρωσης και η μάσκα η οποία χρησιμοποιήθηκε (500μm). ....	142
<b>Σχήμα 125.</b> Όψιμη μεταβυζαντινή φορητή εικόνα του Αγίου Φανουρίου. Η περιοχή μέσα το κίτρινο περίγραμμα, είναι και η περιοχή η οποία μελετήθηκε με φθορισμό ακτίνων X. ....	143
<b>Σχήμα 126.</b> Οι επιλογές σάρωσης από το πρόγραμμα του M1 Mistral, για τη χαρτογράφηση της περιοχής της εικόνας, του Αγίου Φανουρίου. ....	144
<b>Σχήμα 127.</b> Δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral η οποία αποκαλύπτει τα στοιχεία Ag (επάνω) και Cu (κάτω) για το μεταλλικό χέρι της αγιογραφίας. ....	145
<b>Σχήμα 128.</b> Δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με το φασματοσκόπιο M1 Mistral η οποία αποκαλύπτει τα στοιχεία Fe (επάνω) και Pb (κάτω). ....	146
<b>Σχήμα 129.</b> Επάνω) Χαρτογράφηση με χρωματισμό RGB για τα στοιχεία Cu, Zn και Ag. Κάτω) Αντίστοιχη απεικόνιση για τα στοιχεία Fe, Ca και Ag. ....	148

## Πίνακες πινάκων

<i>Πίνακας 1. Οι παράμετροι της εξίσωσης (1).</i> .....	32
<i>Πίνακας 2. Τεχνικοί παράμετροι του φασματοσκοπίου M1 Mistral της εταιρίας Bruker.[18]</i> .....	38
<i>Πίνακας 3. Το M1 Mistral είναι εφοδιασμένο με τον ακόλουθο εξοπλισμό ασφαλείας.[18]</i> .....	39
<i>Πίνακας 4. Ενέργειες των K, L και M φωτονικών μεταβάσεων του W, σε eV</i> .....	41
<i>Πίνακας 5. Πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές του f.w.h.m για διάφορες ενέργειες χαρακτηριστικών μεταβάσεων.</i> .....	79
<i>Πίνακας 6. Αποτελέσματα για τους υπολογισμούς των ορίων ανίχνευσης καθαρών στοιχείων.</i> .....	83
<i>Πίνακας 7. Ενέργειες και λόγοι των κορυφών διαφυγής για διάφορες μεταβάσεις στοιχείων.</i> .....	84
<i>Πίνακας 8. Παράμετροι σάρωσης κάρτας SIM κατά τον άξονα-x και άξονα-y.</i> .....	87
<i>Πίνακας 9. Έκφραση της συνάρτησης Boltzmann και η γραφική της απεικόνιση</i> .....	88
<i>Πίνακας 10. Έκφραση της συνάρτησης Gauss και η γραφική της απεικόνιση</i> .....	88
<i>Πίνακας 11. Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	89
<i>Πίνακας 12. Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	89
<i>Πίνακας 13. Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	92
<i>Πίνακας 14. Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	92
<i>Πίνακας 15. Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	94
<i>Πίνακας 16. Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	94
<i>Πίνακας 17. Παράμετροι συνάρτησης Boltzmann από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	96
<i>Πίνακας 18. Παράμετροι συνάρτησης Gauss από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων</i> .....	96
<i>Πίνακας 19. Ονομαστικές συγκεντρώσεις των πρότυπων δειγμάτων SS.[28]</i> .....	99
<i>Πίνακας 20. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS461 με το PyMCA.</i> .....	101
<i>Πίνακας 21. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS462 με το PyMCA.</i> .....	101
<i>Πίνακας 22. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS464 με το PyMCA.</i> .....	101
<i>Πίνακας 23. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS465 με το PyMCA.</i> .....	103
<i>Πίνακας 24. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS467 με το PyMCA.</i> .....	103
<i>Πίνακας 25. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πρότυπου μεταλλικού κράματος SS468 με το PyMCA.</i> .....	103
<i>Πίνακας 26. Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης δειγμάτων Ti-V-Ta-Nb-Mo με βάση τη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αποτελέσματα ηλεκτρονικά επαγόμενης φασματοσκοπίας εκπομπής ακτίνων-X (EPMA).</i> .....	110
<i>Πίνακας 27. Αποτελέσματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης του δείγματος.</i> .....	114